ÖFVERSIGT

AF

FINSKA VETENSKAPS-SOCIETETENS

FÖRHANDLINGAR

LX.

1917—1918.

A. MATEMATIK OCH NATURVETENSKAPER.



HELSINGFORS 1919
HELSINGFORS CENTRALTRYCKERI OCH BOKBINDERI AKTIEBOLAG

INNEHÅLL:



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 1.

Ueber die Einwirkung von Monochloressigsäure-Ester auf Harnstoff: Methylglykolsäure-amid und Ester-tri-glykolsäure-imid.

Von

Ernst Edw. Sundvik.

Eingereicht den 24. September 1917; gedr. den 4. Maj 1918.

Anlässlich meiner Arbeit mit Harnstoffderivate habe ich eine Untersuchung betreffs der Wirkung von Monochloressigsäure-ester auf Harnstoff vorgenommen. Diese Untersuchung zeigte sich schon vom Anfang an als viel schwerer, als man vermuten konnte. Die beiden Stoffe wirken auf einander gar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, auch fast nicht beim Erhitzen auf dem Wasserbad ein. Vermischt man sie jedoch mit Alkohol zur Lösung und erhitzt, so wirken sie langsam auf einander ein. Die Reaktion wird durch Zugabe einer sehr kleinen Menge von Wasser gefördert; eine grössere Menge aber beeinträchtigt die Reaktion gänzlich, indem das aus dem Harnstoff entwickelte Ammoniak den Ester zersetzt. Ehe ich die richtigen Mengen-verhältnisse ermitteln konnte, hatte ich in der Tat eine beträchliche Menge an Materialien verspielt.

Die beste Ausbeute erhielt ich beim Innehalten der folgenden Verhältnisse der verwendeten Stoffe:

60 g. des Esters (= 70 Cm^3.),
40 g. Harnstoff,

40 g. absolut. Alkohol, nebst 25 Cm. Alkohol von 94 %[1])

Die Mischung habe ich während 90 Stunden auf dem Wasserbad mit aufwärts gerichtetem Kühler erhitzt. Am besten wird ein Platinbleck zur kochenden Mischung gefügt, damit das lästige Stossen, durch ausgeschiedenen Salmiak bewirkt, vermieden werde.

Auch im Kühler bemerkt man bald ein Sublimat von Ammonium-Karbonat. — Verwendet man einen mehr wasserhaltigen Alkohol, oder versetzt man von Anfang an mit zu viel Wasser, so zerfallen die entstandenen Produkte wieder.

Die neu gebildeten Stoffe, welche ich aus der im Kolben zurückgebliebenen Flüssigkeit zu isolieren vermag, konnten nur durch Destillation im Vakuum von einander getrennt werden. Ich verfuhr in folgender Weise:

Der Kolbeninhalt wird nach völligem Erkalten mit dem doppelten Volumen Aether vermischt, umgeschüttelt und, nachdem die Salze sich völlig abgesetzt haben, abgegossen. Die Salze im Kolben werden noch einmal mit Aether gewaschen und die vereinigten Flüssigkeiten filtriert. Nunmehr wird der Aether auf dem Wasserbade und unter gewöhnlichem Druck auch die zurückgebliebene Flüssigkeit bis 125° C. abdestilliert. Der Rest wird in Vakuum fraktioniert. Dies habe ich meistens bei 160 Millimeter getan, und das bei 125—132° und 132—140° siedende (unkorrig.) separat aufgefangen. Schon ein wenig über 100° geht unveränderter Ester über, dessen Kochpunkt bei gewöhnlichem Druck 143° ist. Die beiden Fraktionen werden nunmehr bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, und die Fraktionen 170—175° und 175—185° à 195° (unkorrig.) separat aufgefangen. Die letzte gesteht beim starken Kühlen fest vollständig, jene zum grössten Theil, wo nicht, wenigstens nach erneuertem Fraktionieren. —

Schon bei 130° beginnt der Kolbeninhalt dunkel zu werden. Wenn Salmiak während des Destillierens im Vakuum sich abgeschieden hat und Stossen bewirkt, muss man ihn

[1] Eine Versuchsweise vorgenommene, spätere Darstellung, wozu nur absoluter Alkohol gebraucht wurde, ergab kein besseres Resultat.

abfiltrieren. Gewöhnlich habe ich ein Stück Platin in den Kolben gebracht. —

Die im Kolben zurückgebliebene zähflüssige und dunkle Masse wird in Alkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt, heiss filtirert und nachdem der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade weggebracht ist, mit Barytwasser kalt versetzt. Ueber Nacht hat sich die Masse in lauter Krystallnadeln verwandelt, die durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt werden können. Hat ein Theil der Masse sich in flüssiger Form am Baden des Gefässes gelegt, so gestehen die Tropfen in gleicher Weise. Reiben der Gefässwände oder Impfung mit einer Spur der Kristalle einer früheren Bereitung beschleunigen die Ausscheidung.

Die in dieser Weise erhaltenen Körper sind:

I. **Methylglykolsäure-amid** (Methylaether-glykolsäure-amid).

Die aus den Fraktionen 175—195° C. erhaltenen Kristalle werden aus warmem Aether umkristallisiert. Man hat nur wenig Lösungsmittel zu gebrauchen und kühlt in Kältemischung. Die Kristalle müssen rasch zwischen Filtrierpapier gepresst werden. —

Der Stoff bildet grosse, schöne Kristalle des triklinischen Systems. Sie sind in Wasser, Alkohol und warmem Aether fast in jedem Verhältnisse löslich, schwerer in kaltem Aether. Die Kristalle schmelzen bei 49° C.; kochen bei 182,4° C. (korrig.). Der Stoff ist auch in fester Form bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, noch mehr bei 100°. Lässt man eine warme Lösung der Kristalle in Aether im Gefäss mit Uhrglas bedeckt, erkalten, so wird die Unterseite des Deckels mit Kristalle uebergezogen. Da der Stoff sich also mit Aether- und Wasserdämpfe verflüchtigt, so ist bei der Dastellung und Reinigung beträchtliche Verluste unvermeidlich. Doch habe ich bei der oben genannten Darstellung etwa 14 Cm³ ziemlich reinen Stoffes vom Siedepunkt 175—188° C. erhalten.

Die Kristalle sind biegsam, weich und schwer zu pulverisieren. Sie gleichen der Konsistenz nach Kampher, sind

jedoch geruchlos. Die Reaktion ist neutral, der Stoff indifferent zu gewöhnlichen Reagentien, insofern er sich nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (für Kjeldahl) entwickelt sich eine grosse Menge Kohlendioxid, ehe der Stoff sich zu schwärzen beginnt. Er giebt nicht die *Landwehr*'sche Reaktion auf Hydroxyl. Ueber seine *Zersetzungen* weiter unten.

Folgende Analysen wurden ausgeführt:

1. 0.3404 g. gaben 0.5074 CO_2 und 0.2414 H_2O (= 0.138382 C_2 und 0.027013 H_2), oder 40.65 % C_2 und 7.94 % H_2.
2. 0.3466 g. gaben 0.5114 CO_2 und 0.2288 H_2O (= 0.13947 C_2 und 0.025603 H_2), oder 40.24 % C_2 und 7.39 % H_2.
3. 0.2154 g. gaben 0.3181 CO_2 und 0.1466 HO_2 (= 0.08675 C_2 und 0.016405 H_2), oder 40.27 % C_2 und 7.61 % H_2.
4. 0.1788 g. gaben 0.2662 CO_2 und 0.1227 H_2O (= 0.0726 C_2 und 0.0137302 H_2), oder 40.60 % C_2 und 7.68 % H_2.

Der *Stickstoff* wurde nach Kjeldahl bestimmt:
1. 0.8461 g. gaben 0.13309 N_2 = 15.73 %.
2. 0.8249 g. gaben 0.12819 N_2 = 15.54 %.
3. 1.0277 g. gaben 0.1596 N_2 = 15.53 %.
4. 0.5937 g. gaben 0.09247 N_2 = 15.58 %.

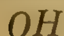
Das Mittel wird also zu 40.44 Kohlenstoff, 7.65 % Wasserstoff und 15.59 % Stickstoff berechnet. —

Die Elementaranalysen 1 und 4, auch die Stickstoff-Bestimmung 1, sind mit demselben Material zuletzt ausgeführt, die übrigen, ehe ich die Flüchtigkeit des Stoffes erkannt hatte. Daraus die etwas niedrigen Elementarprocente der übrigen Analysen. Ein kleiner Theil hatte sich nämlich beim Stehen im Exsickator in Erwartung der Analyse verflüchtigt. Die analysierten Stoffe sind übrigens von verschiedener Darstellung. —

Die Elementarprozente stimmen vollständig mit der Formel $C_3H_7NO_2$ überein, welche Formel 40.42 % Kohlenstoff, 7.93 % Wasserstoff und 15.73 % Stickstoff erfordern.



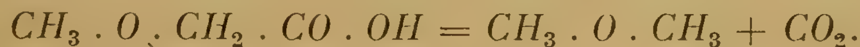
Dieser Formel entsprechen zwei Körper: $\overset{CH_3}{O} . CH_2 . CO . NH_2$



und $\overset{OH}{CH_2} . CO . NHCH_3$. Alle Reaktionen zeigen doch, das die Zusammensentzung des neuen Körpers mit der ersterem Konstitutionsformel übereinstimmt. Man hätte also hier mit dem Methyl-æther-glykolsäure-amid zu thun, einem Körper, der sehr unbeständig ist. Alkalien und Säuren zersetzen ihn sehr schnell.

Heintz[1]), später Norton und Tscherniak[2]) haben den *Aethyl-æther-glykolsäure-amid* in anderer Weise dargestellt, ein Körper, der mit Säuren und Alkalien Ammoniak und Aethyl-æther-glykolsäure giebt und dessen Schmelzpunkt unter 100°, Siedepunkt bei 225° liegt. — Die Eigenschaften des von mir dargestellten Körpers, Methyl-æther-glykolsäure-amid, sind dagegen im hohen Grade eigenthümlich.

Wird eine verdünnte Lösung des Amids mit Barytwasser unter Abschluss der Luftkohlensäure kalt versetzt, so beginnt die klare Lösung, unter Entwicklung von Ammoniak, sich bald zu trüben. Unter dem Mikroskop zeigt sich diese Trübung aus lauter klare, oft dendritisch angeordnete Nadeln oder Prismen bestehend. Nimmt man dieselben auf einen Saugfilter auf und wäscht mit destilliertem Wasser rasch den Baryt weg, so zeigen sie sich auch in heissem Wasser völlig unlöslich. Säuren entwickeln eine reichliche Menge Kohlendioxyd. Die Kristalle sind nämlich nichts anderes als Bariumkarbonat in kristallisiertem Zustande. Der Stoff hat sich also offenbar in das viel stabilere System Kohlensäure und Methylaether gespaltet:



$$CH_3 . O . CH_2 . CO . OH = CH_3 . O . CH_3 + CO_2.$$

Das Karbonat hat sich in kristallisiertem Form wahrscheinlich bei der langsamen Zersetzung des löslichen Bari-

[1] Ann. d. Chemie u. Ph. 129. 42.

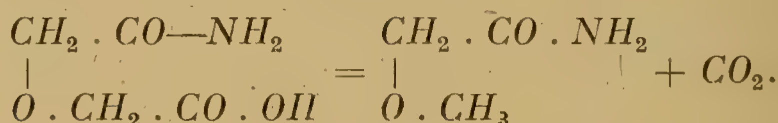
[2] Bull. de la Soc. Chim. de Paris, Tom. 30. 108.

umsalzes der Methyl-aetherglykolsäure gebildet. — Eine kleine Menge der Fällung wurde über Schwefelsäure in Vakuum getrocknet, abgewogen, mit verdunnter Schwefelsäure im Tiegel abgeraucht und wieder gewogen:

0.4650 g. gaben 0.5484 g. $Ba\ SO_4$, statt 0.5499 g.

Ein Theil wurde getrocknet und geglüht:

0.2951 g. gaben für sich geglüht 0.2918 g. das heisst etwa 99.48 %. Bariumkarbonat. Diese Reaktion lässt auch erkennen, wie sich Methylæther-glykolsäure-amid aus Glykolsäure bilden kann. Ich nehme an, dass Aether-diglykolsäure-amid zunächst entstanden ist, welches dann Kohlendioxyd abgegeben hat:



$$\begin{array}{l} CH_2\ .\ CO—NH_2 \\ | \\ O\ .\ CH_2\ .\ CO\ .\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\ .\ CO\ .\ NH_2 \\ | \\ O\ .\ CH_3 \end{array} + CO_2.$$

Während der Bildung von Methylæther-glykolsäure-amid wird, wie oben schon angegeben ist, nicht nur eine Entwicklung von Ammoniumkarbonat, sondern auch von freier Kohlensäure wahrgenommen.

II. **Ester-tri-glykolsäure-imid** (Triglykolid-imid).

Der zweite bei dieser Reaktion sich bildende Körper kristallisiert, wir schon angegeben, in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, oder, wenn er als flüssiger Bodensatz sich abgeschieden hat, als feste, kristallinische Massen. Das Barytwasser bewirkt wohl nur, dass fremde, die Krystallisation hindernde Nebenstoffe beseitigt werden. Beim Ueberdestillieren bildet der Körper eine dicke Flüssigkeit, die manchmal längere Zeit flüssig bleibt. Er schmilzt bei 70° C. und kocht, jedoch nicht ohne eine theilweise Zersetzung, bei 300.5° C. (unkorr. 195°). Er ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, deutlich aber schon beim Trocknen bei 110°. Er löst sich schwer in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, ist schwer-, bezw. unlöslich in Chloroform, Benzol und

Aether, leichter in warmem Alkohol, hat neutrale Reaktion und zeigt keinen Geruch. Er schmilzt unter Wasser beim Erwärmen zu einer öligen Flüssigkeit, zersetzt sich aber dabei nicht. 100 Theile Wasser lösen bei 26° C (warmer Sommertag) etwa 1.71 gram.

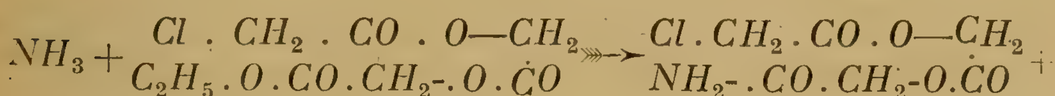
Folgende *Analysen* wurden ausgeführt:
1. 0.2098 g. gaben 0.3213 CO_2 und 0.0815 H_2O (= 0.08763 C_2 und 0.091199 H_2), oder 41.77 % C_2 und 4.35 % H_2.
2. 0.2037 g. gaben 0.3124 CO_2 und 0.0770 H_2O (= 0.08498 C_2 und 0.0086163 H_2), oder 41.335 % C_2 und 4.23 % H_2.

Die *Stickstoffbestimmung* nach Kjeldahl ergab:
1. 0.5248 g. gaben 0.04203 N_2 oder 8.01 %.

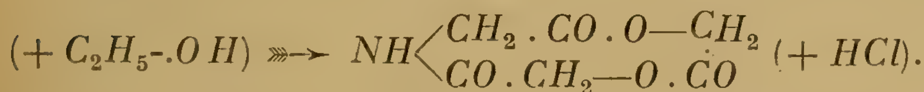
Im Mittel enthält der Stoff also: 41.55 % C_2, 4.29 % H_2 und 8.01 % N_2.

Diese Zahlen entsprechen der *Formel* $C_6H_7NO_5$, welche 41.61 % Kohlenstoff, 4.1 % Wasserstoff und 8.09 % Stickstoff erfordert.

Schwerer stellt sich ein Versuch die richtige Konstitutionsformel aufzustellen. Nimmt man aber Rücksicht auf die Grosse Neigung der Glykolsäure sich durch gegenseitige Bindung mehrerer Moleküle Anhydride (Polyglykolide) zu bilden, so scheint für die Aufstellung einer Formel eine Basis gegeben. Ich denke mir den Vorgang folgendermassen:



$$NH_3 + \begin{matrix} Cl\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,O{-}CH_2 \\ C_2H_5\,.\,O\,.\,CO\,.\,CH_2{-}.\,O\,.\,CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Cl\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,O{-}CH_2 \\ NH_2{-}.\,CO\,.\,CH_2{-}O.CO \end{matrix} +$$

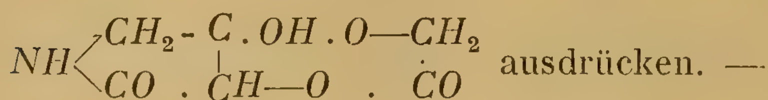


$$(+ C_2H_5{-}.OH) \longrightarrow NH\begin{matrix} \diagup CH_2\,.\,CO\,.\,O{-}CH_2 \\ \diagdown CO\,.\,CH_2{-}O\,.\,CO \end{matrix} (+ HCl).$$

Ester-tri-glykolsäure-imid.

Man könnte sich auch eine Säureanhydridbildung denken, wobei also 2 Karboxyle zusammengetreten sein würden, anstatt Karboxyl- und alkoholisches Hydroxyl. Dies scheint

mir aber weniger annehmbar. Eine mehr complizierte Formel ist wohl auch unwahrscheinlich. — Eine Tautomerie ist aber nicht ausgeschlossen, um so mehr, als der Stoff die Landwehr'sche Reaktion auf Hydroxyl giebt. Sehr einfach liesse sich dann die Zusammensetzung durch die Formel



$$NH\left\langle\begin{matrix} CH_2 - C . OH . O—CH_2 \\ CO . CH—O . CO \end{matrix}\right.$$ ausdrücken. —

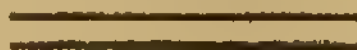
Schlussfolgerungen.

Unter der Einwirkung von Chloressigsäure-ester auf Harnstoff bilden sich 2 Körper, die meines Weissens früher nicht dargestellt worden sind: Methyl-æther-glykolsäure-amid und Tri-ester-glykolsäure-imid. Beide kristallisieren gut und sind beim Destillieren flüchtig, dieser jedoch unter theilweiser Zersetzung.

Der Methyl-æther-glykolsäure-amid, obgleich stabil beim Destillieren, zerfällt leicht durch Säuren und Alkalien. Mit Barytwasser bildet sich offenbar Methylæther. und Kohlensäure, schon in der Kälte, daneben Ammoniak. Das dabei gebildete Bariumkarbonat ist schön krystallisiert. — Der Schmelzpunkt liegt bei 49° C., der Siedepunkt bei 182.4° C. (korrigiert).

Das Ester-tri-glykolsäure-imid schmilzt bei 70° C. und siedet bei 300.5° C. Es ist indifferent und, gleich dem vorigen Stoff, von neutraler Reaktion; es ist ziemlich stabil gegen Säuren und Alkalien, ohne sich mit ihnen zu vereinigen.

Die Einwirkung der Anfangsstoffe auf einander geht sehr langsam von statten.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 2.

Zur Theorie der Versuche von Kaufmann und Bucherer über β-Strahlen.

Von

R. Malmström.

In einer früheren Arbeit [1]) wurde durch Kombination der Elementargesetze von Lorentz und Riemann eine Theorie aufgestellt, welche den scheinbaren Widerspruch zwischen den Versuchsresultaten von Fizeau und Michelson aufhebt. Die auf diese Weise aufgestellte Formel für die gegenseitige Wirkung zweier Elektronen steht aber nicht in Einklang mit den Versuchen über β-Strahlen. Für die x-Komponente der von dem Elektron e auf das Elektron e' ausgeübte Kraft erhielten wirden Ausdruck

$$e'F_x = -\frac{\partial}{\partial x'}\left[\frac{ee'}{r}\left(1+\frac{u^2}{2c^2}\right)\right] + \frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial v_x'}\left[\frac{ee'}{r}\left(1+\frac{u^2}{2c^2}\right)\right] + \frac{ee'}{r}\frac{[a_r]\cos(r,x)-[a_x]}{c^2}, \tag{1}$$

wobei

$$u^2 = (v_x' - v_x)^2 + (v_y' - v_y)^2 + (v_z' - v_z)^2,$$

oder ausgeführt

---

[1]) Öfversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar, Bd. LIX 1916—1917, Afd. A, N:o 3.

$$e'F_x = \frac{ee'}{r^2} \cos(r, x) \left[1 + \frac{v^2}{2c^2} + \frac{v'^2}{2c^2} - \frac{v_x' v_x + v_y' v_y + v_z' v_z}{c^2} \right]$$
$$- \frac{ee'}{r^2} \frac{(v_x' - v_x)(v_r' - v_r)}{c^2} + \frac{ee'}{r} \frac{a_x' - a_x}{c^2} + \frac{ee'}{r} \frac{[a_r] \cos(r, x) - [a_x]}{c^2}. \quad (2)$$

Um die Theorie in Übereinstimmung zu bringen mit den Versuchsergebnissen über β-Strahlen, könnte man entweder so verfahren, dass man i die Formel (1) anstatt $1 + \frac{u^2}{2c^2}$ eine andere Funktion der Relativgeschwindigkeit, $\varphi\left(\frac{u^2}{c^2}\right)$, einführen würde, welche in erster Annäherung gleich $1 + \frac{u^2}{2c^2}$ wäre. Oder indem man in die Formel (2) zwei oder mehrere Funktionen von $\frac{u^2}{c^2}$ einführen würde. Man könnte z. B. in Analogie mit den Formeln von W. Ritz[1]) schreiben

$$e'F_x = \frac{ee'}{r^2} \varphi\left(\frac{u^2}{c^2}\right) \cos(r, x) - \frac{ee'}{r^2} \frac{(v_x' - v_x)(v_r' - v_r)}{c^2} \psi\left(\frac{u^2}{c^2}\right)$$
$$+ \frac{ee'}{r} \frac{a_x' - a_x}{c^2} + \frac{ee'}{r} \frac{[a_r] \cos(r, x) - [a_x]}{c^2}. \quad (3)$$

In dem dritten Glied könnte dann noch a_x' fortgelassen werden und, wenn nötig, das Glied noch mit einer Funktion $\chi\left(\frac{u^2}{c^2}\right)$ multipliziert werden. Das erstere ist, wenn durchführbar, aus mehreren Gründen vorzuziehen.

Bei meinen bisjetzt erfolglosen Versuche solche Funktionen der Relativgeschwindigkeit aufzustellen, welche sowohl die Versuche von Bucherer als die von Kaufmann richtig wiedergeben, habe ich gefunden, dass man durch eine kleine Veränderung des Riemann'schen Elementargesetzes, wobei allerdings die absoluten Geschwin-

[1]) W. Ritz, Ges. Werke, S. 380.

digkeiten eingeführt werden und das Hamilton'sche Prinzip aufgegeben wird, zu Formeln gelangen kann, welche auf die genannten Verzuche angewandt, denselben Wert für $\frac{e}{m}$ geben wie die Lorentz'schen, und zwar ohne dass man eine von der Geschwindigkeit abhängige und sich deformierende Masse, sowie die Unmöglichkeit einer Geschwindigkeit grösser als Lichtgeschwindigkeit anzunehmen braucht. Hierüber möchte ich eine kurze Mitteilung machen.

Wenn wir in der Formel (2) den Ausdruck

$$\frac{ee'}{r^2}\left(1+\frac{1}{2}\frac{v^2+v'^2}{c^2}\right)$$

mit

$$\frac{e\sqrt{1+\frac{v^2}{c^2}}\cdot e'\sqrt{1+\frac{v'^2}{c^2}}}{r^2}$$

ersetzen, wobei v und v' jetzt die absoluten Geschwindigkeiten bedeuten sollen, so sind die Ausdrücke bis auf Glieder zweiter Ordnung in $\frac{v}{c}$ gleich. Nach dem neuen Gesetz hängt also bei kleinen Absolutgeschwindigkeiten die gegenseitige Wirkung zweier Elektronen bis auf Glieder zweiter Ordnung nur von ihrer Relativgeschwindigkeit ab und das negative Resultat des Versuchs von Trouton und Noble wird bestätigt [1]).

Denken wir uns jetzt, dass die Elektronen sich mit den Geschwindigkeiten v und v' relativ zu einem Koordinatensystem bewegen, welches wiederum die absolute Geschwindigkeit (= Erdgeschwindigkeit) w hat, so wird falls die Beschleunigungen verschwinden die x-Komponente der Kraft

---

[1]) Ob man jetzt, da die Absolutgeschwindigkeiten eingeführt sind, eine endliche Fortplanzungsgeschwindigkeit für die von der Lage und der abs. Geschwindigkeit abhängigen Kraftwirkungen annehmen soll, bleibe dahingestellt. Für den jetzigen zweck ist es nicht nötig.

$$e'F_x = \frac{ee'}{r^2}\cos(r, x)\left[\sqrt{1+\frac{v'^2+w^2+2v'w\cos(v', w)}{c^2}}\right.$$

$$\cdot\sqrt{1+\frac{v^2+w^2+2vw\cos(v, w)}{c^2}}$$

$$\left.-\frac{(v_x'+w_x)(v_x+w_x)+(v_y'+w_y)(v_y+w_y)+(v_z'+w_z)(v_z+w_z)}{c^2}\right]$$

$$-\frac{ee'}{r^2}\frac{(v_x'-v_x)(v_r'-v_r)}{c^2}.$$

Wenn bei den Versuchen über β-Strahlen e ein Leitungselektron ist, so ist tatsächlich a_x, a_y, a_z, $a_r=0$. Wenn man das Glied mit a_x' beibehält, so wird es mit der Ablenkung multipliziert und das ganze ist, da wir mit kleinen Ablenkungen rechnen werden, von zweiter Ordnung und kann vernachlässigt werden.

Da $\frac{w}{c} = \frac{1}{10000}$ und $\frac{v}{c}$ noch viel kleiner ist, können wir die Ausdrücke nach Potenzen von $\frac{w_x}{c}$, $\frac{v_x}{c}$ u. s. w. entwickeln und zunächst nur die Glieder erster Ordnung beibehalten. Die Glieder zweiter Ordnung von dem zweiten Gliede im Klammer werden ausserdem, als von v' unabhängig, durch die Wirkung einer Kompensationsladung aufgehoben. Es wird dann der Klammerausdruck

$$\sqrt{1+\frac{v'^2}{c^2}}+\frac{v'w\cos(v', w)}{c^2\sqrt{1+\frac{v'^2}{c^2}}}$$

$$-\frac{v_x'v_x+v_y'v_y+v_z'v_z+v_x'w_x+v_y'w_y+v_z'w_z}{c^2}$$

$$=\sqrt{1+\frac{v'^2}{c^2}}-\frac{v_x'v_x+v_y'v_y+v_z'v_z}{c^2}$$

$$-\frac{v'w\cos(v', w)}{c^2}\left(1-\frac{1}{\sqrt{1+\frac{v'^2}{c^2}}}\right).$$

Bei der Berechnung der Wirkung eines Stromes auf das Elektron e' fallen das erste und dritte Glid fort, da die Ladung des Stromleiters $=0$ ist. Umgekehrt fällt das mittlere Glied fort, wenn es sich um die Wirkung eines relativ zum Koordinatensystem ruhenden Elektrons e handelt, und nur das erste und dritte Glied bleiben stehen. Das dritte Glied ist, wenn w-Erdgesehwindigkeit, von der Grössenordnung 0,0001 und steht immer neben $\sqrt{1+\frac{v'^2}{c^2}}$. Da eine so grosse Genauigkeit bei Messungen über Radiumstrahlen nicht erreicht worden ist, können wir auch dieses Glied vernachlässigen. Übrigens werden Vernachlässigungen derselben Grössenordning bei der Theorie von Lorentz gemacht. Wir erhalten so für die x-Komponente der Kraftwirkung

$$e'F_x = \frac{ee'}{r^2}\left[\sqrt{1+\frac{v'^2}{c^2}} - \frac{v_x'v_x + v_y'v_y + v_z'v_z}{c^2}\right]\cos(r, x) - \frac{ee'}{r^2}\frac{(v_x'-v_x)(v_r'-v_r)}{c^2}. \tag{4}$$

Bei den Versuchen von Kaufmann und Bucherer bewegt sich das Elektron in homogenen magnetischen und elektrischen Feldern. Ein homogenes magnetisches Feld erhalten wir in dem wir uns eine unendliche Ebene (XY) von Flächenströmen konstanter Dichte und Richtung (Y) durchflossen denken. Es wird dann $v_x = v_z = 0$. Bezeichnen wir die Flächendichte der Leitungselektronen mit ϱ, ihre Geschwindigkeiten mit v_{y1} und v_{y2}, so ist die Flächendichte des Stromes

$$i_y = \varrho\,(v_{y1} - v_{y2})$$

Wir haben dann in obigen Formeln e durch $\varrho dxdy$ resp. $-\varrho dxdy$, v_y durch resp. v_{y1} und v_{y2} zu ersetzen und über die xy-Ebene zu integrieren. Das Resultat wird, wenn noch elektromagnetische Einheiten eingeführt werden

$$e'F_x = 0$$
$$e'F_y = e'v_z' 2\pi i_y = e'v_z' H_x, \qquad (5)$$
$$e'F_z = -e'v_y' 2\pi i_y = -e'v_y' H_x.$$

Wenn die XY-Ebene mit positiver Elektrizität von konstanter Dichte belegt ist, so entsteht ein homogenes elektrisches Feld mit der Feldstärke E_z und die auf das Elektron wirken der Kräfte werden

$$e'F_x = -\frac{e'v_x'v_z'}{c^2} E_z,$$
$$e'F_y = -\frac{e'v_y'v_z'}{c^2} E_z, \qquad (6)$$
$$e'F_z = -\frac{e'v_z'^2}{c^2} E_z + e'E_z \sqrt{1 + \frac{v'^2}{c^2}}.$$

Ist wieder die YZ-Ebene belegt, so hat das Feld die Richtung der X-axe und die Kraftkomponenten werden

$$e'F_x = e'E_x \sqrt{1 + \frac{v'^2}{c^2}} - e'E_x \frac{v_x'^2}{c^2},$$
$$e'F_y = - e'E_x \frac{v_x'v_y'}{c^2}, \qquad (7)$$
$$e'F_z = - e'E_x \frac{v_x'v_z'}{c^2}.$$

Bei den Versuchen von Bucherer ist das magnetische Feld senkrecht zum elektrischen. Wir erhalten die Kraftkomponenten durch Addition der Formelm (5) und (6). Die Elektronen bewegen sich auswärts von der Mitte eines Kreisförmigen Kondensators (XY-Ebene). Nur diejenigen können heraustreten, deren Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu den Kondensatorplatten (z-Richtung) gleich Null ist. Aus den Ausdrücken von F_z in (5) und (6) geht hervor, dass v_z' gleich Null bleibt, wenn es vom Anfang gleich Null war und

$$v_y' H_x = E_z \sqrt{1 + \frac{v'^2}{c^2}} \, .$$

Da die X und Y Komponenten der Kraft v_z' enthalten, so bleiben auch diese gleich Null und das Elektron bewegt sich geradlinig.

Wird der Winkel zwischen x-Axe und Geschwindigkeitsrichtung mit α bezeichnet und $\frac{v'}{c} = \beta'$ gesetzt, so erhält man

$$E_z \sqrt{1 + \beta'^2} = c H_x \beta' \sin \alpha . \tag{8}$$

Nach Lorentz hätten wir, wenn wir für diesen Fall $\frac{v_z'}{c}$ mit β bezeichnen,

$$E_z = c H_x \beta \sin \alpha . \tag{9}$$

Führen wir diesen Wert in (8) hinein, so finden wir

$$\beta = \frac{\beta'}{\sqrt{1 + \beta'^2}}$$

oder

$$\beta' = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} . \tag{10}$$

Da nach Lorentz β nicht grösser als 1 werden kann, können nach (9) nur diejenigen Elektronen heraustreten, für welche

$$\sin \alpha \geqq \frac{E_z}{H_x \, . \, c} \, .$$

Nach der Formel (10) wird für diesen Winkel $\beta' = \infty$, woraus folgt dass auch hier nur diejenigen Elektronen heraustreten können für die $\sin \alpha \geqq \frac{E_z}{H_x c}$.

Wenn die Elektronen herausgetreten sind, wirkt nur das magnetische Feld. Bucherer hat nur für den Winkel $\alpha \doteq \frac{\pi}{2}$ die Ablenkung beobachtet. Nach (5) erhalten wir die Ablenkung durch Integration der Formel

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = - e' v_y' H_x$$

oder angenähert mit Einführung der Zentrifugalkraft

$$\frac{m v_y'^2}{r} = e' v_y' H_x ,$$

woraus

$$\frac{e'}{m} = \frac{v_y'}{r H_x} = \frac{c \beta'}{r H_x} . \tag{11}$$

Nach Lorentz hätte man

$$\frac{e}{m} = \frac{c \beta}{r H_x}$$

und hier muss

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

eingeführt werden, also

$$\frac{e}{m_0} = \frac{1}{r H_x} \frac{c \beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} .$$

Führen wir in unsere Formel (11) den Wert für β' aus (10) ein, so erhalten wir dieselbe Formel und beide geben somit denselben Wert für $\frac{e}{m}$.

Bei den Versuchen von Kaufmann sind die beiden Felder Gleichgerichtet (X-Axe). Die Elektronen werden senkrecht zur Feldrichtung herausgeschleudert. Wählen

wir hierzu die Z-Richtung, so können wir mit genügender Annäherung Produkte und Quadrate von v_x' und v_y' vernachlässigen und $v_z' = v' =$ konst. setzen. Durch Kombination der Gleichungen (5) und (7) erhält man für die Bestimmung der Ablenkungen

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = e'E_x\sqrt{1+\frac{v'^2}{c^2}} = e\,E_x\sqrt{1+\beta'^2},$$

$$m\frac{d^2y}{dt^2} = +e'H_x v_z' \qquad = e'cH_x\beta',$$

oder da

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2x}{dz^2}\left(\frac{dz}{dt}\right)^2 = \frac{d^2x}{dz^2}c^2\beta'^2,$$

$$\frac{d^2x}{dz^2} = \frac{e'}{m}\frac{E_x}{c^2}\frac{\sqrt{1+\beta'^2}}{\beta'^2},$$

$$\frac{d^2y}{dz^2} = \frac{e'}{m}\frac{H_x}{c}\frac{1}{\beta'}.$$

Mit den bei dem Versuch herrschenden Bedingungen erhält man, wenn a und b zwei Apparatkonstante bedeuten,

$$x = a\frac{e'}{m}\frac{\sqrt{1+\beta'^2}}{\beta'^2}, \qquad y = b\frac{e'}{m}\frac{1}{\beta'}. \tag{12}$$

Nach Lorentz hätten wir erhalten

$$x = a\frac{e}{m}\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\beta^2}, \qquad y = b\frac{e}{m}\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\beta}. \tag{13}$$

Durch Division der beiden Formeln (13) erhalten wir eine Formel zur Berechnung von β, die unabhängig ist von jeder Annahme über die Abhängigheit der Masse von der Geschwindigkeit [1]) diese lautet

$$\beta = \frac{y}{x}\frac{a}{b}.$$

Die Formeln (12) geben wieder

$$\frac{\beta'}{\sqrt{1+\beta'^2}} = \frac{y}{x}\frac{a}{b}$$

und es wird wieder $\beta' = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}$. Führt man diesen Wert in die Formelm (12) ein, so ergiebt sich zur Berechnung von $\frac{e'}{m}$ dieselben Formeln wie (13).

[1]) Hierauf hat Planck aufmerksamgemacht. Phys. Zeitschrift. VII, 1906. S. 753.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 3.

Redogörelse för fortgången af de astrofotografiska arbetena å observatoriet i Helsingfors under tiden juni 1916 till maj 1917.

Af

Anders Donner.

(Meddeladt den 26 november 1917.)

Några fotografiska upptagningar hafva äfven detta år icke kunnat göras, emedan astrografen i anledning af kriget fortfarande icke varit uppställd.

Personalen har i öfrigt förblifvit oförändrad utom att herr A. Franck efter ett afbrott på inemot två år återinträtt i tjänstgöring från den 1 mars 1917. Assistenternas antal har härigenom ökats till tre.

Mätningar.

Utmätningarna af katalogplåtar har enligt samma program som tillförene regelbundet utförts af fröknarna N. Helin, H. Stenbäck, A. Sohlström och R. Helin (numera fru Holm) och hafva omfattat 45 plåtar, hvilka tillsammans innehålla 11,673 stjärnor. Antalet mätta plåtar har detta år varit väsentligen större än vanligt, beroende på att en stor del af dem härröra från temmeligen stjärnfattiga

trakter, hvarför å andra sidan summan af mätta positioner varit omkring 4,000 mindre än senaste år och äfven något tusental ringare än i medeltal de närmast föregående åren. Ju färre stjärnor en plåt har att uppvisa, ju mera spridda dessa således i allmänhet ligga, desto mera sällan inträffar att samma inställning på strecken kan användas för flera stjärnor och desto längre tid tager mätningen af ett visst antal sådana i anspråk. — Sedan först de 10 på 44 graders deklination liggande plåtar, hvilka ännu återstodo att mäta, blifvit vid höstens början absolverade jämte den enda återstående på 43 grader, fortskreds med att i ett sammanhang mäta de ännu återstående plåtarna på både 45 och 46 graders deklination, började med dem af lägsta rektascension, hvilken inföll vid 16 timmar, således i en af de stjärnfattigare trakterna af zonen. En stor mängd af dessa plåtar innehöll endast mellan 150 och 220 stjärnor; därefter steg detta antal småningom med rectascensionen och för de sista i slutet af våren mätta utgjorde det omkring 400. Medeltalet stjärnor för plåt var detta år 259.

Totala antalet hittills mätta stjärnor uppgår, då detta års resultat sammanslås med de föregåendes, till 253,580, medan antalet mätta plåtar utgör 954. På hvarje plåt komma således i medeltal 266 stjärnor.

Af hela antalet katalogplåtar återstå att mäta endast 54, af hvilka dock många falla inom särdeles stjärnrika trakter.

Samtliga de under året mätta plåtarna har jag före mätningen genomgått, jämförande dem med de däröfver upprättade kartorna samt på dessa utsättande nummer för alla de stjärnor hvilka skulle mätas och i schemat för mätningarna antecknande dessas storleksklasser.

Nya sådana kartor hafva af de i mätningarna deltagande damerna, mest fröken Sohlström och fru Holm, upprättats för sammanlagdt 31 plåtar.

Beträffande sina undersökningar med tillhjälp af stereokomparatorn har doktor Furuhjelm lämnat följande uppgifter:

Under året hafva inga mätningar med stereokomparatorn utförts. Arbetena hafva uteslutande gällt reduktionen af mätningarna och resultatens publicering. I november 1916 utkom: »*Recherches sur les mouvements propres des étoiles dans la zone photographique de Helsingfors I*» par *Ragnar Furuhjelm* (Acta Soc. Sc. Fenn. T. XLVIII N:o 1) och i maj 1917 anmäldes till publikation i Societetens öfversigt: »*Etoiles ayant un mouvement propre supérieur à 0.″5 dans la zone photographique de Helsingfors*» par Ragnar Furuhjelm.

Beräkningar.

Beräkningen af stjärnornas rätvinkliga koordinater direkt på grund af mätningarna i plåtens hvardera läge taget för sig hafva följt själfva mätningarna tätt i spåren och i regeln utförts af samma person som verkställt mätningen. Dock har fröken N. Helin såsom hemarbete beräknat ett antal af de andra damerna mätta plåtar. Räkningarna hafva af henne och af fröknarna H. Stenbäck och A. Sohlström samt af fru R. Holm utförts för sammanlagdt 45 plåtar samt dessutom af den ena koordinaten för 1 plåt. Dessa plåtar äro nästan alla desamma, för hvilka mätningarna detta år skett.

De öfriga räknearbetena hafva gällt dels Band I dels det under året till bearbetning upptagna Band V.

Bland kalkylerna rörande Band I ingår främst härledningen af de definitiva rätvinkliga koordinaterna X och Y erhållna direkt ur de uppmätta genom anbringande af verkan af de slutligt förbättrade konstanterna för plåten, samt i sammanhang härmed tillskottskorrektionerna $\triangle x$ och $\triangle y$ till de värden $x_{korr.}$ och $y_{korr.}$ för koordinaterna, som förbättrats för verkan endast af de konstanter som framgått ur de på plåten belägna komparationsstjärnorna ensamma. Dessa kalkyler hafva, sedan jag först å räkneblanketterna utskrifvit formlerna härför, utförts af fröknarna Sten-

bäck, Helin och Sohlström samt af fru Holm för sammanlagdt 35 plåtar. Arbetet har härigenom för Band I blifvit slutfördt. Kontrollen enligt hvilken $x = x_{korr.} + \Delta x$ och $Y = y_{korr.} + \Delta y$ har för 40 plåtar verkställts af mig samt af doktor Furuhjelm och magister Renholm, hvarvid afvikelserna undersökts och felen rättats.

Magistern fröken G. Helin har under året uteslutande varit sysselsatt med uppgiften att ur X och Y med tillhjälp af förefintliga tabeller beräkna $tg(\alpha-\alpha_0)$ samt $\delta-\delta_0$, hvarvid hon äfven antecknat den s. k. tangentkorrektionen för öfvergång från $tg\,(\alpha-\alpha_0)$ till $\alpha-\alpha_0$. Hon har därvid medhunnit 42 plåtar. Såsom arbete på lediga stunder har jag äfven gjort samma kalkyl för 4 plåtar.

För samma 4 plåtar har jag ock härur beräknat de definitiva värdena på α och δ samt kontrollen öfver dem genom tillbakaräknande af värdena på X och Y. Motsvarande beräkningar hafva utförts för tillsammans 39 plåtar af assistenterna doktor Iversen, magister Renholm och herr Franck. De funna värdena på de ekvatoreala koordinaterna hafva därvid direkt införts i manuskriptet.

I detta hafva äfven direkt inskrifvits de beräknade definitivt förbättrade värdena på storleksklasserna för tillsammans 44 plåtar, hvarvid samtidigt kontrollerats den tidigare gjorda reduceringen af de uppskattade storleksklasserna till hvad de varit om stjärnan legat centralt på plåten. Detta arbete har i sin helhet utförts af underchefen doktor Furuhjelm och mig.

För samma 44 plåtar hafva vi ock i den sedelkatalog, hvari hvarje stjärna företrädes af ett blad, på hvilket samtliga de densamma rörande från olika plåtar härstammande definitiva resultaten sammanställas, infört storleksklass, rectascension och deklination. Härigenom erhålles en slutlig kontroll på alla de föregående operationerna, desto mera värdefull som resultaten från de särskilda plåtarna äro för hvarje enskild stjärna oberoende af hvarandra i allt annat utom i hvad de kunnat bidraga till formerandet af plåtarnas reduktionselement genom jämförelse plåtarna emellan. Kon-

trollen sträcker sig sålunda ända till mätningarna och storleksuppskattningarna samt sedan genom samtliga räkneoperationer. Den är naturligtvis icke absolut, utan beroende af resultatens noggrannhet. Så ofta afvikelsen mellan de olika värdena öfverskred hvad som kunde väntas eller tillåtas, skedde hvad de ekvatoreala koordinaterna beträffar revision omedelbart. För storleksklasserna antecknades, i och för en senare skeende sådan, nummern för stjärnan på de två plåtarna, så snart differensen uppgick till en half storleksklass eller mera.

Genom dessa afslutande arbeten blir plåt för plåt manuskriptet färdigställdt.

Alla de hittills beskrifna operationerna hänföra sig till plåtar af Band I.

Då en del af assistenternas och äfven af damernas arbetstid begynte blifva ledig från sysselsättningarna med detta band, togs från ingången af december planmässigt itu med arbetet på Band V.

Fröken N. Helin har därvid biträtt genom att för 36 plåtar beräkna de af inställningarna på strecken beroende tal som behöfvas vid beräkningen af de rätvinkliga koordinaterna på grund af mätningarna i plåtens båda lägen använda på en gång. Hon har vidare, äfvenledes för 36 plåtar, räknat medeltalet af koordinaternas värden sådana de framkomma ur mätningarna i hvartdera läget af plåten taget för sig.

Sammanslagningen till *en* ort, hvarmed förstås härledningen af nämnda koordinater ur mätningarna i båda lägena på en gång och hvarvid denna kontrolleras genom medeltalet af resultaten ur hvartdera läget, har därpå utförts af assistenterna, mest doktor Iversen men äfven herrar Franck och Renholm, för tillsammans 28 plåtar.

Införandet i manuskriptet af delningsfelen för det originala nätet har för sammanlagdt 28 plåtar skett genom fröknarna Stenbäck och Sohlström, delvis fröken N. Helin.

Den härpå följande operationen utgöres af beräkningen af plåtens konstanter på grund af de å densamma belägna

stjärnornas ur Bonn och Lund Astronomische Gesellschafts zoner positioner. Räkningen har verkställts för inalles 23 plåtar af doktor Iversen, delvis af herrar Franck och Renholm. Den del af nämnda beräkning, som utgöres af härledningen af dessa stjärnors rätvinkliga koordinater på grund af i fråga varande positioner och plåtens antagna nollpunkt samt dessa koordinaters jämförande med de på plåten mätta äfvensom bildandet af differenserna mellan koordinaternas observerade och beräknade värden och sålunda af de villkorsekvationer med ledning af hvilka konstanterna skola uträknas, har skett dubbelt, en gång af den som beräknat konstanterna, en annan gång oberoende häraf af fru R. Holm, som medhunnit detta för 26 plåtar. Självfva härledningen af konstanterna ur villkorsekvationerna är så anordnad att den kontrollerar sig själf, hvarför dubbel räkning härvid icke är af nöden. Slutligen hafva äfven de återstående felen beräknats för dessa komparationsstjärnor, hvarigenom å ena sidan kontrollen vinnes att deras summa skall vara = 0, å den andra konstāteras huruvida någon stjärna ger ett för stort återstående fel. Befinnes detta vara fallet för samma stjärna äfven på en annan plåt och går felet i båda fallen i samma riktning, uteslutes stjärnan på båda och ny konstantberäkning utföres, på det att icke konstantbestämningen måtte afficieras af hvad som då måste anses vara ett mera än vanligt stort observationsfel i förut nämnda zonobservationer. Inskränker sig afvikelsen till endast den ena plåten, revideras mätningen af stjärnan på denna.

Till positionerna i Bonn-katalogen hafva härvid öfverallt anbragts de Mönnigmeyer'ska korrektionerna ur 9:de bandet af Bonner Veröffentlichungen.

Emedan dessa ännu icke voro publicerade, då bearbetningen af Band IV af vår publikation skedde och således icke då kunde tagas i betraktande, men nu måste beaktas, på det att konstantbestämningarna inom Band V måtte genomgående fotas på motsvarande grund, har en revision af tidigare konstantberäkningar delvis blifvit nödvändig. Denna har sträckt sig å ena sidan till de plåtar af Band IV,

hvilkas direkta eller medelbara anslutning till plåtar inom Band V blir nödvändig för förbättrande af konstanterna inom Band V, å den andra till de plåtar inom Band V för hvilka konstanterna redan beräknats för dylikt förbättrande inom Band IV. För alla dessa plåtar har ock den kontrollerande räkningen af dessa revisioner utförts af doktor Iversen och magister Renholm för sammanlagdt 36 plåtar och är därmed bragdt till afslutning.

Underchefen för de astrofotografiska arbetena doktor Furuhjelm hade tidigare, sedan de Mönnigmeyer'ska korrektionerna blifvit tillgängliga, med användande af dem reviderat talen för observationernas från Lund reducerande på dem från Bonn för de delar af vår zon, för hvilka konstantberäkningar pågingo. En fullständig sådan revision har jag under detta år verkställt, omfattande hela zonen. I de af doktor Furuhjelm bearbetade trakterna stämmer denna naturligtvis ytterst nära med hans resultat.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar,
Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 4.

Studien

über

Die Empfindlichkeit und Permeabilität pflanzlicher Protoplasten für Säuren und Basen

von

WIDAR BRENNER



HELSINGFORS 1918
HELSINGFORS CENTRALTRYCKERI OCH BOKBINDERI AKTIEBOLAG

INHALTSVERZEICHNIS.

Einleitung.

»Die Lehre von der Permeabilität der Zellen befindet sich jetzt», schreibt Höber 1914 im Vorworte zur vierten Auflage seines Handbuches, »in einem besonders kritischen Stadium.» Zahlreich sind die Forscher, welche die Fähigkeit der verschiedenen Stoffe durch die Plasmahaut zu dringen untersucht haben, und vielleicht noch zahlreicher sind die, welche diese Permeabilität oder Impermeabilität diskutiert oder zu erklären versucht haben. Und die Ansichten gehen, besonders wenn es Theorien und Erklärungen gilt, noch heute weit auseinander. Es handelt sich vor allem um zwei Theorien, die Lipoidtheorie von Overton und die Haftdrucktheorie von J. Traube, welche die verschiedenen Forscher um sich sammeln. Die Lipoidtheorie geht bekanntlich von der Tatsache aus, dass die Permeabilität der meisten Stoffe und ihre Löslichkeit in Ölen parallel verlaufen und will das Eindringen in das Plasma als eine Lösungserscheinung betrachten. Die Haftdrucktheorie fusst auf einer zweiten konstatierten Parallelität, der zwischen Permeabilität und Grenzflächenaktivität, und sieht für den Fall, dass ein Stoff den Haftdruck der Aussenlösung unter den des Plasmas herabsenken kann, eine Möglichkeit für diesen Stoff sozusagen ins Plasma hinein zu fallen.

Was die Tatsache selbst betrifft, ob ein Stoff einzudringen vermag oder nicht, ist man bei den Nichtelektrolyten einigermassen im klaren. Die dissoziierten Verbindungen machen aber noch einige Schwierigkeiten, und besonders sind die Permeabilitätsverhältnisse der Säuren vernachlässigt und unklar. Auch über die Basen liegen nicht viele Untersuchungen vor. Das Thema ist weniger lockend gewesen. Wegen ihres Gehaltes an freien *H*- und *OH*-Ionen wirken nämlich die Säuren und Basen stark schädlich auf die Objekte. Dieser Übelstand ist nicht zu umgehen, und deshalb kann oft nur mit sehr geringen Konzentrationen und immer mit grösster Vorsicht gearbeitet werden. Ein Studium der Empfindlichkeit jedes einzelnen Objektes für diese Verbindungen geht also unbedingt dem Permeabilitätsstudium voraus.

Eine eingehendere Untersuchung, die die Permeabilität der Säuren zum Gegenstand hat, findet sich in der botanischen Literatur nicht. Die Erfahrungen, die gemacht wurden, waren Nebenergebnisse anderer Studien und deshalb ziemlich oberflächlich. Sie widersprechen einander auch in vielen Punkten. So behauptet Pfeffer (1886—1888 S. 399), das Protoplasma liesse genügend verdünnte Zitronensäure, aber auch andere Säuren ohne Schädigung passieren. Er hat das u. a. an den Kronenblättern von *Pulmonaria* gesehen, wo der Zellenfarbstoff als Indikator diente, aber auch bei Wurzelhaaren von *Trianea*, die mit Methylorange vital gefärbt waren. Dass Säuren, anorganische wie organische, rapide in die Zellen eindringen, wird später auch von Ruhland (1908 u. 1914) aufrechtgehalten.

Gegen diese Auffassung stehen wieder die älteren Experimente von de Vries (1884). Er hat nämlich mit Hilfe der plasmolytischen Methode den isotonischen Koeffizienten für Zitronensäure, Weinsäure und Äpfelsäure bestimmt, was ja nicht ohne eine hochgradige Impermeabilität dieser Stoffe möglich gewesen wäre. Overton (1902) gelangte bei seinen Studien über Muskel- und Nervenphysiologie zu der Ansicht, dass anorganische Säuren nicht durch tierisches

Plasma ohne Schädigung passieren, dagegen gibt es sicher organische Säuren, die wegen der Lipoidlöslichkeit ihrer Molekule passieren können. Hiermit steht in Übereinstimmung ein Versuch von Bethe (1909), wonach die Salzsäure nicht in die Gewebe der Medusen einzudringen vermochte, solange das Tier am Leben war. Neulich hat auch Harvey (1914) bei einer Holothurie *Stichopus ananas* eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen den Durchgang der meisten Säuren konstatiert, eine Widerstandsfähigkeit, die zwar je nach der Säure wechselt, bei den stark dissoziierten aber besonders hervortritt, solange die Zellen lebend sind.

Über die Permeabilität der Basen sind wir verhältnismässig besser unterrichtet. Seit langem ist das leichte Eindringen des Ammoniaks ohne Schädigung des Plasmas bekannt und von zahlreichen Forschern bestätigt. Auch das Kaliumhydroxyd bewirkt in rotem Zellsaft Umschlag, wenn auch langsamer als NH_3, und nach Pfeffer (1877) soll dies auch vor sich gehen, ohne dass die Plasmahaut darunter leidet. Overton (1896 u. 1897) vertritt hier wieder eine andere Ansicht: Ebenso permeabel wie NH_3 ebenso impermeabel sind KOH, $NaOH$ und die quaternären Ammoniumbasen, solange das Plasma keinen Schaden erlitten hat. Auch an pflanzlichen Objekten *(Elodea, Spirogyra;* Indikator Neutralrot) wird dies von Harvey (1911) bestätigt. Nach ihm dringen schnell oder relativ schnell ein NH_4OH, $NH_3\,CH_3OH$ und $NH(CH_3)_3OH$, langsam und erst nach Schädigung $NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $N(C_2H_5)_4OH$. Es sei noch genannt, dass Warburg (1910) Seeigeleier aufnahmefähig für NH_3, impermeabel für $NaOH$ fand.

Methodisches.

Als Objekte habe ich Pflanzenzellen aus den verschiedensten Familien der Phanerogamen benutzt. Es waren meist solche, die reichlich Anthocyan im Zellsaft enthielten, mit dessen Hilfe das Eindringen von Säuren und Basen ohne besonderen Indikator beobachtet werden konnte. Auch sind Plasmolyse und andere Vorgänge in der Zelle bei

solchem Material leichter zu verfolgen. Es kamen vor allem folgende Objekte bei zahlreicheren Versuchen zur Verwendung:

Allium Cepa (*Liliaceae*, Rotzwiebel); Epidermiszellen der dunkel rot-violetten, morphologischen Unterseite der Zwiebelblätter.

Stromanthe sanguinea (Marantaceæ); Zellen aus dem rotvioletten Epidermis der Blattunterseite.

Peireskia Godseffiana (Cactaceæ); Epidermiszellen der Unterseite roter, junger Blätter.

Sempervivum soboliferum (Crassulaceæ); Epidermiszellen der morphologischen Unterseite roter Blätter.

Brassica oleracea (*Cruciferae*, Rotkohle); Hypodermiszellen aus beiden Seiten, meist aus der Oberseite der blau- bis rotvioletten Blätter.

Coccocypselum repens (Rubiaceæ); Epidermiszellen der reifen oder beinahe reifen, tiefblauen Früchte.

Rosa sp.; Zellen aus den Kronenblättern einer tiefroten Gartenform.

Bei vielen Versuchen, wo gute Plasmaströmung erwünscht war, wurden die klassischen Staubfadenhaare einiger Commelinaceen, vor allem von *Zebrina pendula* benutzt.

Die Gewebestückchen, die in die verschiedenen Lösungen eingetaucht werden sollten, wurden in einer Grösse von etwa 2 mm² mit dem Rasiermesser geschnitten. Dabei wurde darauf geachtet, dass jede zu beobachtende Zelle durch mindestens eine nicht kutinisierte Seite direkt in Verbindung mit der Flüssigkeit kommen konnte. Dies ist von grösster Bedeutung, da, wie die Untersuchung von Göbel gezeigt hat, die Kuticula eine Zellwand so gut wie undurchlässig auch für verdünnte Säuren und Basen macht. Dagegen kann nach den übereinstimmenden Ansichten vieler Forscher (vergl. z. B. Ruhland 1914 I) die aus Zellulose bestehende Zellwand den echt wasserlöslichen Stoffen bei der Diffusion kein ernstes Hindernis in den Weg setzen [1]).

---

[1]) Es sei in diesem Zusammenhange auf eine Theorie von Odén (1917) aufmerksam gemacht, der den in den Zellwänden vorhandenen Pektinsäuren und pektinsauren Kalziumsalzen eine physiologische Rolle als Regulator für den Wasserstoff- und Hydroxylionengehalt der zirkulierenden Lö-

Die erste Aufgabe bei diesen Studien war, wie schon gesagt, die Säure- resp. Alkaliresistenz der Objekte zu prüfen. Ob eine anthocyanführende Zelle beschädigt oder unbeschädigt ist, hat man meist dadurch entscheiden wollen, dass im ersten Falle die Farbstoffe diosmieren, im letzteren nicht. Wenn dies auch im allgemeinen zutrifft, so ist es doch für eine sichere Beurteilung unzureichend. Wie schon u. a. Pfeffer (1877) bemerkte und ich oft gesehen habe, können unzweifelhaft tote Zellen noch lange Zeit ihren Farbstoff in unverminderter Konzentration zurückbehalten. Es ist überhaupt unmöglich eine exakte Reaktion auf den lebendigen oder toten Zustand zu geben, da diese unmerklich ineinander übergehen. Eine Zelle ist wohl als tot zu betrachten, wenn ein schädigender Vorgang im Plasma irreversibel geworden ist. Das einzige sichere Kennzeichen einer lebenden Zelle, ihre Entwicklungsfähigkeit konnte schon deshalb nicht verwendet werden, da die aus ihrem natürlichen Zusammenhang getrennten Zellen oder Zellkomplexe sowieso bald zum Untergang verurteilt waren.

Statt dessen benutzte ich zwei andere Indizien: die Fähigkeit der lebenden Plasmahaut zur Ausdehnung durch Wachstum bei zurückgehender Plasmolyse und in einigen Fällen die Plasmaströmung in lebenden Zellen. Es wurde in folgender Weise verfahren: Die Schnitte wurden in eine plasmolysierende Lösung, meist 20 % Rohrzuckerlösung, gelegt, die eine deutliche Plasmolyse verursachte. Die plasmolysierten Zellen kamen dann nach 1—2 Stunden in eine zweite, isotonische Zuckerlösung, die die Säure oder Base in bestimmter Verdünnung enthielt [1]). Die Plasmahäute

---

sungen zuschreiben will. In wie weit sehr geringen absoluten Mengen einer Säure oder Base durch die genannten Stoffe Eintritt in die Zelle verweigert werden kann, mag dahingestellt sein. Sicher ist jedoch, dass eine saure oder alkalische Flüssigkeit sehr bald das angeblich regulierende Vermögen durch Umsatz der kleinen Pektinat- oder Pektinsäuremengen erschöpfen muss.

[1]) Die Lösungen wurden einfach hergestellt durch Mischung von gleichen Volumenteilen einer 40 %-igen Zuckerlösung und einer doppelt so starken Lösung der Säure oder Base als die zu prüfende.

blieben also während der Einwirkung der Säuren oder Basen abgespannt in unveränderter Lage [1]). In diesen Lösungen blieben die Schnitte 4 Stunden. Die Zeit wurde so kurz gewählt, weil es nur selten nötig war die späteren Permeabilitätsversuche über eine längere Zeit auszudehnen. Nach Spülen in 20 % Zuckerlösung wurden die Schnitte dann nacheinander in 10 % und 5 % Zuckerlösung und schliesslich in Wasserleitungswasser gebracht. Die Zellen, die nach dieser Behandlung eine normale Deplasmolyse durchgemacht hatten, wurden als unbeschädigt angesehen. Bei den anderen war gewöhnlich der Protoplast geplatzt. Parallel wurden immer Kontrollversuche gemacht, um zu zeigen, dass Schnitte, die der Säure oder Base nicht ausgesetzt gewesen waren, sondern nur in 20 % Zucker gelegen hatten, die Behandlung gut aushielten. Viele Objekte gingen dabei zu Grunde und waren selbstverständlich deshalb nicht zu gebrauchen. Alle Zellen, die unter diesen Bedingungen keine Deplasmolyse zu machen vermochten, sind also nicht unbedingt als tot anzusprechen. Andrerseits gibt die Methode auch keine Garantien dafür, dass die deplasmolysierten Zellen nicht in der Säure oder Base einer reversiblen Schädigung ausgesetzt gewesen sein konnten, die auf die normale Permeabilität der Plasmahaut einwirkte.

Der zweite Weg, aus dem Fortfahren oder Aufhören der Plasmaströmung den Zustand der Zelle zu beurteilen, wurde in wenigeren Fällen und meist nur als Kontrolle begangen. Die *Commelinaceæ*-Haare wurden in kleine Stücke zerschnitten, 2—3 Zellen in jedem Stück, und kamen sofort in die zu prüfende Flüssigkeit. War die Strömung bei Zimmertemperatur nicht lebhaft genug, so wurde zur Erwärmung auf heizbarem Objekttische gegriffen. Das Aufhören der Plasmaströmung braucht nicht unbedingt den Tod zu bedeuten, zeigt aber einen gewissen Grad von Schädigung an.

---

[1]) Bei der meist sehr geringen Konzentration der Säure oder Base spielt der durch sie eventuell verursachte osmotische Effekt keine Rolle. Auch konnte in der kurzen Zeit und bei Zimmertemperatur eine Invertierung des Rohrzuckers durch die Elektrolyten kaum in Frage kommen.

Auch kann, während einige Teile des Plasmas beschädigt werden, die Strömung in anderen Teilen der Zelle noch eine Weile fortfahren. Infolge dieser Schwierigkeiten soll künftig auch der Schwerpunkt nicht auf lebend oder tot gelegt werden, sondern darauf, ob eine durch oben erwähnte Methoden nachweisbare Beschädigung stattgefunden hat oder nicht.

Die Hauptaufgabe war aber das Eindringen oder Nichteindringen der verschiedenen Säuren und Basen durch das Plasma zu untersuchen. Für diesen Zweck hat man einen Indikator im Zellsaft nötig, der möglichst kleine Mengen der eindringenden Verbindung anzeigt. In den meisten Fällen wurden die natürlichen Anthocyane dazu benutzt [1]). Viele von diesen Farbstoffen färben sich in saurer Lösung rot, in alkalischer blau oder schliesslich grün [2]). War eine Säure zu prüfen, so waren folglich Zellen mit blauem Zellsaft dazu geeignet; war die zu untersuchende Verbindung eine Base, so kamen hingegen rote Zellen in Frage. Wenn z. B. eine rote Zelle, in eine alkalische Lösung gebracht, eine Farbenverschiebung nach blau erleidet, so ist es doch von vornherein nicht sicher, dass dieser Effekt durch das Eindringen der Base zustande gekommen ist. Es könnte ebenso gut ein Heraustreten einer im Zellsafte vorhandenen Säure sein, vorausgesetzt dass die Farbenänderung nicht den Neutralton des Indikators überschritten hat. Hieraus ergibt sich, dass es von ziemlicher Bedeutung ist, diesen Neutralton zu kennen. Viele Anthocyane sind neulich von Willstätter (1913 u. 1915) chemisch untersucht worden, und er bezeichnet im allgemeinen violett als den neutralen Ton.

---

[1]) Für solche Experimente eignen sich aber nicht alle Anthocyane. Die von Weigert (zitiert nach Gertz, S. IX) unter dem Typus Rübenrot zusammengestellten Farbstoffe vieler Centrospermen sind wegen ihrer unsicheren Farbenveränderungen nicht zu gebrauchen. Dagegen gibt die Gruppe des Weinrots im allgemeinen gute, brauchbare Umschläge.

[2]) Nach Fitting (1912) geben viele Anthocyane Umschlag für Temperaturschwankungen ohne dass eine Säure oder Base zugegeben wurde. Da ich immer bei ziemlich konstanter Zimmertemperatur arbeitete, kamen Farbenänderungen aus diesem Grunde nicht in Betracht.

Ich habe versucht die neutrale Farbe bei meinen Objekten in folgender Weise zu bestimmen: Plasmolysierte Zellen wurden in eine isotonische Lösung gebracht, die eine genügend starke Konzentration einer Säure, am besten $\frac{1}{50}$ GM H_2SO_4 enthielt, um das Plasma schnell zu töten. Bald wurde die Plasmahaut für kleinmolekulare Stoffe unbegrenzt permeabel, liess aber die hochmolekularen Farbstoffe noch nicht passieren. Nach einigen Minuten wurde mit einer isotonischen, neutral reagierenden Lösung gespült und dann die Zellen etwa eine Stunde darin liegen gelassen. Nach dieser Zeit waren die toten Zellen meist noch gut gefärbt und hatten den Farbenton angenommen, der durch die umgebende neutrale Lösung bedingt wurde. Auf diese Weise gelang es bei vielen Objekten den Neutralton des Indikators festzustellen, bei anderen gelang es nicht.

Eine andere Methode besteht darin, dass man NH_3 in geringer, unschädlicher Konzentration die in der Regel sauren Zellsäfte neutralisieren lässt und nach Auswaschen des überschüssigen NH_3 aus den Zellen die Farbe, die der Zellsaft im reinen Wasser annimmt, als die neutrale betrachtet. Diese Methode ist unzuverlässiger, da das lebende Plasma die saure Reaktion in den Zellen wieder herstellen kann.

Die Empfindlichkeit eines Indikators ist teils von seiner chemischen Natur, teils von seiner Konzentration abhängig.

Nach den ausgedehnten Untersuchungen von Willstätter und seinen Schülern sind die Anthocyane als amphotere Verbindungen aufzufassen, die einerseits als Basen mit Säuren Salze bilden, die rotgefärbt sind, andrerseits mit Alkalien als mehrwertige Phenole reagieren, wodurch zuerst blaugefärbte Alkalisalze entstehen. Die neutrale Form, die violett gefärbt ist, stellt ein inneres Oxoniumsalz dar. Die rote Farbe ist also wahrscheinlich dem Farbstoffkation, die blaue dem einwertigen Farbstoffanion zuzuschreiben, während die violette von undissoziierten Oxoniumsalzmolekulen herrührt. Die grünen Töne, die bei Überschuss von Alkali entstehen, kann man sich im Anschluss an eine frühere Auffassung von Overton (1899) gut als von zwei- oder

mehrwertigen Farbstoffanionen bedingt vorstellen. Diese Ionen würden aus Salzen stammen, in denen mehr als ein Phenol- *H*-Atom durch Alkalimetall ersetzt worden ist.

Als Regel gilt (Ostwald: Analytische Chemie), dass Indikatoren sehr schwach basischer oder etwas stärker saurer Natur sich gut zum Titrieren von schwachen Basen, nicht aber von Säuren eignen, wogegen Indikatoren sehr schwach saurer oder etwas stärker basischer Natur empfindlich für schwache Säuren sind. Demnach müssten die Anthocyane als gleichzeitig sehr schwach basisch und sauer sich ausgezeichnet für den Nachweis sowohl von Säuren als Basen bewähren. Dies gilt aber nicht. Für schwache Basen sind sie wohl ausserordentlich empfindlich, nicht aber für Säuren, was vielleicht damit im Zusammenhang steht, dass bei dem Umschlage zu rot molekulare Umlagerungen (Aufspaltung der betainartigen Bindung des Oxoniumsalzes) in Frage kommen. Als Beispiel für die verschiedene Empfindlichkeit für Basen und Säuren sei erwähnt, dass ausserordentlich verdünnte NH_3-Lösungen ($\frac{1}{2000}$ *GM*, entspricht der *OH*-Ionenkonz. 8,6 . 10^{-5}) noch Farbenumschlag verursachen konnten, wogegen die gleich stark dissoziierte Essigsäure bei meinen Versuchen in keinem Falle und in keiner Konzentration eine gut wahrnehmbare Änderung sei es in den Zellen, sei es in vitro zu geben imstande war. Der Nachweis von *OH*-Ionen in einer Zelle bietet also keinerlei Schwierigkeiten; mit den *H*-Ionen steht es aber schlimmer. Als empfindlichsten, verwendbaren Indikator für Säuren habe ich den Farbstoff von Rotkraut gefunden. Er gibt in der Konzentration, wie er in den Hypodermiszellen gewöhnlich vorkommt, Umschlag noch für etwa 5 . 10^{-4} *GI* *H*-Ionenkonzentration (Milchsäure). Dafür ist das Plasma der Rotkrautzellen aber sehr wenig säureresistent, was die Brauchbarkeit dieses Objektes herabsetzt. Ein gutes Material bilden auch die Epidermiszellen der blauen *Coccocypselum*-Früchte. Sie sind gross und ausgezeichnet zu beobachten, sind auch bedeutend säureresistenter. Dafür hat sich leider der Indikator, sei es durch seine Art, sei es durch seine hohe Konzentration, als weniger empfindlich gezeigt.

Die Konzentration des Indikators ist von allergrösster Bedeutung. Könnte z. B. der Farbstoff aus dem Rotkraut in genügend grosser Verdünnung so wie bei makroskopischer Beobachtung verwendet werden, wäre er sicher den besten Indikatoren der Titrieranalyse an die Seite zu stellen. Nun ist aber der Anthocyangehalt in den Zellen ziemlich hoch, was auch für die mikroskopische Beobachtung notwendig ist, damit die Farbe gut wahrgenommen werden kann. Dies setzt aber die Empfindlichkeit erheblich herab. Später wird dies noch mit einem Beispiel beleuchtet werden.

Wenn man die Auseinandersetzung von Ruhland (1914, I, S. 430 u. folg.) über die Brauchbarkeit des Neutralrots als vitalfärbenden Indikator bei Permeabilitätsversuchen liest, verspricht man sich aus seiner Anwendung grosse Ergebnisse. Wenn dieser Farbstoff auch bei Versuchen mit Basen recht verwendbar sein dürfte, und dies legen die Untersuchungen von Harvey (1911 u. 1913) klar an den Tag, so ist er für Säuren vollkommen unbrauchbar. Die Untersuchungen über seine Empfindlichkeit, die von Ruhland und vor ihm von anderen gemacht worden sind, beziehen sich offenbar auf Konzentrationen, die bei der makroskopischen Titrieranalyse benutzt werden, bei mikroskopischer Beobachtung aber gar nicht mehr in Betracht kommen. Ich habe einige Versuche in vitro und auch an vital gefärbten Zellen ausgeführt, die dies deutlich zeigen.

Löst man Neutralrot in Wasser auf, so erhält man eine rein rote (zinnoberrote) Lösung, die für Säuren mit einem Umschlag in karminrot — violett, für Basen in orange und gelb reagiert.

Fügt man zu einer 0,1 %-igen Neutralrotlösung ihr eigenes Volumen $\frac{1}{10}$ *GM HCl*, so bekommt man keinen Umschlag. Die 0,05 % Neutralrot und $\frac{1}{20}$ *GM HCl* enthaltende Lösung ist also noch rein rot. Dasselbe gilt von gleichen Teilen 0,02 %-iger Neutralrotlösung und $\frac{1}{10}$ *GM HCl*. In diesem Falle enthielt also die rote Lösung 0,01 % Neutralrot und $\frac{1}{20}$ *GM HCl*. Eine Lösung von 0,005 % Neutralrot und $\frac{1}{20}$ *GM HCl* hatte dagegen einen schwach karminroten bis violetten Ton. Hieraus ergibt sich deutlich die Unempfindlihkeit des Indi-

kators gegen Säuren, wenn er in relativ grossen Konzentrationen verwendet wird. Nun enthalten Zelle, die Neutralrot aufgespeichert haben (z. B. Epidermiszellen aus der morphologischen Unterseite von *Allium Cepa*-Zwiebelschuppen, 24 St.) den Farbstoff in einer Konzentration, die nicht geringer als 0,1 % sein dürfte, eine Verdünnung, die vom Indikatorgesichtspunkt aus sehr ungünstig ist [1]). Durch frühzeitiges Abbrechen des Aufnehmens kann ja die Konzentration auf einer geringeren Stufe gehalten werden. Unter 0,02 % kann man aber schwer gehen, da die Farbe schon bei dieser Verdünnung unter dem Mikroskop nicht gut zu beobachten ist, wenn sie in einer Schicht vorhanden ist, die an Dicke einer *Allium*-Epidermiszelle gleichkommt.

In diesem Zusammenhange sei erwähnt, dass eine 0,1 %-ige Neutralrotlösung mit ein paar Tropfen $\frac{1}{10}$ *GM KOH* versetzt, einen deutlichen Umschlag gibt.

Wenn auch die Anthocyane meist viel empfindlicher gegen Säuren sind als das Neutralrot, so gilt für sie doch auch die Regel, dass die Empfindlichkeit in hohem Grade mit der steigenden Konzentration abnimmt. Es ist eine häufige Beobachtung, dass eine Säure die Zellen tötet ohne einstweilen irgendeinen Umschlag im Zellsafte zu bewirken. Erst allmählich, wenn der Farbstoff zu diffundieren beginnt und die Konzentration infolge dessen herabgesetzt wird, kann oft ein rötlicher Ton entstehen. So vermag z. B. $\frac{1}{100}$ *GM* Benzoesäure in den normalen Zellen von *Brassica* keinen Umschlag zu verursachen. Der diffundierende Farbstoff ist aber rot und gibt dem ganzen Flüssigkeitstropfen, worin sich der Schnitt befindet, eine rötliche Farbe. Je nachdem das Wasser verdampft, wird aber der Tropfen blauviolett, trotzdem die Säure gleichzeitig konzentrierter geworden ist. Auch die Essigsäure, mit der ich nie einen Umschlag in normalen Zellen habe beobachten können, kann in verdünn-

---

[1]) Doch sind die meisten Allium-Zellen nach 24 St. deutlich karminrot gefärbt, was schwer mit den Versuchsergebnissen in vitro in Einklang zu bringen ist. Nur die Zellen in den Rändern der Schnitte haben mehr Neutralrot gespeichert und sind dunkel zinnoberrot; eine Illustration zur Bedeutung der Konzentration des Farbstoffes für den Umschlag.

ten Lösungen von Rotkohlfarbstoff einen rötlichen Ton geben. Der Konzentration des Indikators ist also eine sehr grosse Bedeutung beizumessen.

Die Permeabilitätsversuche wurden sowohl mit normalen als mit plasmolysierten Zellen ausgeführt, und die Ergebnisse waren in beiden Fällen übereinstimmend, d. h. in der Schnelligkeit, mit der die Säure eindrang, traten keine deutlichen Unterschiede hervor [1]). Die plasmolysierten Zellen hatten aber u. a. den Vorteil, dass hier eventuelle Veränderungen im Plasma besser zu sehen waren.

Es wurden hauptsächlich zweierlei Versuchsserien gemacht. Einmal kam eine ganze Menge von Schnitten gleichzeitig in eine Säure oder Base von gegebener Konzentration. Nach bestimmten Zeitintervallen (5—10 Min.) wurden dann immer zwei und zwei Schnitte heraufgehoben, mikroskopisch untersucht, ob ein Farbenumschlag im Zellsaft stattgefunden hatte, und dann der Probe auf ihre Lebendigkeit unterworfen. Zweitens war eine Serie Lösungen der Säure oder Base mit abnehmender Konzentration hergestellt worden. In jede Lösung kamen zwei Schnitte, und nach gleich langer Zeit wurden alle mikroskopisch untersucht und geprüft wie oben. Handelte es sich um eine Base, so waren die Lösungen, um Neutralisation zu vermeiden, aus möglichst CO_2-freiem Wasser bereitet und die Versuchsgläschen mit paraffinierten Korkpropfen und Natronkalkrohr so verschlossen, dass möglichst wenig Luft zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Propfen zurückblieb [2]). Auch wurden in vielen Fällen die beiden Serien kombiniert. Eine grössere Anzahl von plasmolysierten Schnitten kamen dabei in Säurelösungen von bestimmten kontinuierlich fallenden

[1]) Die durch die Plasmalyse verursachte Konzentration musste eine unbedeutende Herabsetzung der Empfindlichkeit beim Indikator hervorrufen. — Eine wichtigere Tatsache war die, dass plasmolysierte Zellen, denen die Säure in Mischung mit Rohrzucker geboten wurde, die Säure oft sowohl länger als auch in höheren Konzentrationen aushielten als nicht plasmolysierte, in reiner Säure liegende Zellen. Auf diese Umstände werden wir später zurückkommen.

[2]) Neutralisation durch CO_2 ganz auszuschliessen ist schon wegen der Atmung der Zellen unmöglich.

Konzentrationen. Zu gegebenen Zeiten (nach 10, 20, 30 Min., 1, 2, 3 St. u. s. w.) wurden aus jeder dieser Lösungen zwei Schnitte ausgehoben und auf den Umschlag sowie auf den lebendigen oder toten Zustand der Zellen hin untersucht. Auf diese Weise war es möglich auch ein Eindringen in lebende Zellen zu konstatieren, das nur nach einer gewissen Zeit und bei einer gewissen Konzentration der Säure zu beobachten ist.

Es wird hier erst die Säure- und Alkaliresistenz der Objekte unter den Bedingungen, wie sie bei den späteren Permeabilitätsuntersuchungen vorkamen, behandelt.

Erster Teil: Die Säure- und Alkaliresistenz der Objekte.

Experimentelles.

Was wir über die Empfindlichkeit verschiedener pflanzlicher Objekte für Säuren und Basen wissen, ist sehr wenig. Dass sie besonders für Säuren gross ist und in verschiedenen Pflanzengruppen beträchtlich variiert, leidet keinen Zweifel. Spezialuntersuchungen gibt es eigentlich nur von Kahlenberg u. True und von Heald. Diese Autoren haben junge Wurzeln von *Lupinus albus*, *Pisum sativum*, *Zea Mais* und *Cucurbita Pepo* in Lösungen hineinwachsen lassen, die verschiedene Säuren in verschiedenen Konzentrationen enthielten. Eine Säurelösung, die noch am zweiten Tage ein starkes Wachstum der Wurzel zuliess, wurde als unschädlich betrachtet. Es ergab sich, dass die stark dissoziierten Säuren z. B. HCl, HNO_3, H_2SO_4 und HBr in $\frac{1}{6400}$ normalen Lösungen für *Lupinus* und *Cucurbita* noch auszuhalten waren. Für *Pisum* lag die Grenzkonzentration etwas niedriger, gegen $\frac{1}{12800}$-n, für *Zea* entschieden höher, bei $\frac{1}{3200}$-n. Diese Verdünnungen geben offenbar die H-Ionenkonzentrationen an, die eben noch für die Objekte unschädlich sind. Schwächer dissoziierte Säuren können schon in Verdünnungen giftig wirken, wo die H-Ionenkonzentration diese Grenzen noch bei weitem nicht erreicht hat. Essigsäure z. B. schadet *Lupinus* in Konzentrationen über $\frac{1}{1600}$-n, *Pisum* über $\frac{1}{3200}$-n und *Zea* über $\frac{1}{1800}$-n.

Diese Versuche geben eine Vorstellung davon, in welcher Grössenordnung die noch eben unschädlichen Säurekonzentrationen für die höheren Pflanzen gewöhnlich zu suchen sind. Dass einige niedere Pilze viel stärkere Lösungen gut aushalten, ist eine allgemeine Erfahrung. So sieht man oft z. B. *Aspergillus niger* sich in $\frac{1}{10}$-*n* H_2SO_4 entwickeln. Die Empfindlichkeit dieses Pilzes gegen viele Säuren hat Kiesel geprüft. *Penicillium glaucum* ist von Böeseken u. Waterman (1911/12) u. a. in dieser Beziehung studiert worden.

Über Alkaliresistenz gibt es, so viel ich weiss, keine speziellen Untersuchungen vielleicht deshalb, weil exakte Ergebnisse wegen des unvermeidlichen, neutralisierenden CO_2 nicht zu erzielen sind. Sie ist aber im Vergleich mit der Säureresistenz bei den höheren Pflanzen sicher bedeutend grösser, soweit die Grenze durch die *OH*-Ionenkonzentration bestimmt wird. Dagegen sind viele Pilze z. B. *Aspergillus niger* für kleine Mengen Alkalien äusserst empfindlich.

Bei meinen Versuchen kamen, wie schon gesagt, losgetrennte Schnitte verschiedener Pflanzenteile zur Verwendung und als Indizium auf Unbeschädigtheit diente die Fähigkeit der Zellen eine normale Deplasmolyse durchzumachen. Die Versuchszeit war 4 Stunden. Meine Ergebnisse sind schon deshalb mit denen von Kahlenberg u. True sowie von Heald nicht vergleichbar, sondern stellen etwas höhere Grenzkonzentrationen dar.

Von den verschiedenen Säuren wurden in den meisten Versuchsserien folgende Verdünnungen in *GM* pro Ltr. auf ihre Schädlichkeit oder Unschädlichkeit hin geprüft: $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{25}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{400}$, $\frac{1}{800}$, $\frac{1}{1600}$, $\frac{1}{3200}$ und $\frac{1}{6400}$ *GM*. Bisweilen wurden auch, um die Grenzkonzentration genauer zu bestimmen, Serien mit kleineren Konzentrationsintervallen hergestellt. Im allgemeinen lohnte sich dies nicht, da die Objekte für kleinere Verdünnungsdifferenzen keinen sicheren Ausschlag gaben.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse verschiedener Versuchsserien mit demselben Objekte und derselben Säure war mit wenigen Ausnahmen zufriedenstellend. Mit der Rotzwiebel bekam ich jedoch oft recht abweichende Grenz-

konzentrationen, was darauf beruhen dürfte, dass ich zwei verschiedene Rassen unter den Händen hatte. Da ich nicht genügend hierauf achtete, sind einige Angaben, die *Allium* betreffen, unsicher und in den Tabellen mit einem Fragezeichen versehen. In den meisten Fällen wurde jedoch eine tiefrote, angeblich holländische Rasse benutzt.

Auch das Alter der Objekte kann unter Umständen die Säureresistenz beeinflussen und abweichende Ergebnisse verursachen. So waren z. B. die jungen, noch nicht ausgewachsenen Früchte von *Coccocypselum* merkbar empfindlicher als die reifen. Die Angaben in den Tabellen beziehen sich auf reife Früchte. Es ist also von grosser Bedeutung das Material so gleichförmig wie möglich zu wählen.

Als Objekte dienten hauptsächlich die schon S. 4 erwähnten Pflanzen. Dazu kamen in einzelnen Serien noch folgende:

Tulipa: Epidermiszellen mit rotem Zellsaft aus der Oberseite der Kelchblätter.

Hyacinthus: Epidermiszellen mit rotviolettem Zellsaft aus den Blüten.

Rhoe discolor: Epidermiszellen mit violettem Zellsaft aus der Unterseite der Blätter.

Aerua sanguinolenta (Amarantaceæ): Blattepidermiszellen mit violettem Zellsaft.

Hedera Helix: Epidermiszellen aus der Oberseite roter Blätter.

Die Zellen von *Rhoe discolor* hatten schon in der 5 %-igen Rohrzuckerlösung ihre Deplasmolyse vollbracht, und die Protoplasten platzten gewöhnlich, wenn sie in reines Wasser kamen, gleichgültig ob sie der Säure ausgesetzt gewesen waren oder nicht[1]). Die Beobachtung fand deshalb statt, während die Schnitte in 5 % Rohrzuckerlösung lagen.

In den Tabellen bezeichnet +, dass alle oder mehr als 75 % der Zellen unbeschädigt waren. 0 bedeutet, dass keine oder weniger als 25 % die Säurewirkung ausgehalten hatten. 0 + bedeutet, dass rund 50 % der Zellen noch am Leben

[1]) Vergl. de Vries 1885 S. 531. Auch sei erwähnt, dass de Vries *Rhoe discolor* eben wegen seiner grossen Empfindlichkeit ungeeignet zur Bestimmung der isotonischen Koeffizienten des Glycerins fand.

waren. 0 + bezeichnet somit annähernd die Grenz- oder kritische Konzentration nach 4-stündigem Einwirken der Säure. Jedenfalls ist die nächstfolgende, kleinere Konzentration als sicher unschädlich zu betrachten.

Hier folgen jetzt die Ergebnisse der Versuchsserien, erst die Mineralsäuren, dann die organischen Säuren.

Tabelle I. **Salzsäure** (*HCl*).

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.					
	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1600}$
Allium	0	0	0	0 +	+	+
Stromanthe	0	0	0	+	+	+
Peireskia	0	0	0 +	+	+	+
Sempervivum	0	0	0	+	+	+
Brassica	0	0	0	0	+	+
Coccocypselum	0	0	0 +	+	+	+
Rosa	0	0	0	0 +	+	+
Tulipa	0	0	0	0 +	+	+
Hyacinthus	0	0	0	0 +	+	+
Rhoe	0	0	0	0	+	+
Aerua	0	+	+	+	+	+
Hedera	0	0	0	0	+	+

Wie man sieht erträgt *Aerua* die höchste Konzentration Salzsäure. Die Grenze liegt über $\frac{1}{100}$ *GM*. Dann kommen *Peireskia* und *Coccocypselum* mit etwa $\frac{1}{200}$ *GM*, *Stromanthe* und *Sempervivum* über $\frac{1}{400}$, *Allium, Rosa, Tulipa* und *Hyacinthus* etwa $\frac{1}{400}$, schliesslich *Brassica, Rhoe* und *Hedera* über $\frac{1}{800}$ *GM*. Besondere Versuchsserien ergaben für *Brassica* etwa die Grenze $\frac{1}{700}$, für *Rhoe* $\frac{1}{500}$ *GM*.

Tabelle II. **Salpetersäure** (HNO_3).

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.					
	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1600}$
Allium	0	0	0 + ?	+	+	+
Stromanthe	0	0	0	+	+	+
Peireskia	0	0	0 +	+	+	+
Sempervivum	0	0	0	+	+	+
Brassica	0	0	0	0	+	+
Coccocypselum	0	0	0 +	+	+	+
Rosa	0	0	0	0 +	+	+

Die Ergebnisse mit Salpetersäure sind dieselben wie mit Salzsäure. Nur *Allium* unterscheidet sich, was mit Hinsicht auf das inhomogene Material von keiner Bedeutung ist.

Tabelle III. **Schwefelsäure** (H_2SO_4).

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.					
	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{600}$	$\frac{1}{3200}$
Allium	0	0	0 + ?	0 + ?	+	+
Stromanthe	0	0	0	+	+	+
Peireskia	0	0	0 +	+	+	+
Sempervivum	0	0	0	+	+	+
Brassica	0	0	0	0	+	+
Coccocypselum	0	0	0 +	+	+	+
Rosa	0	0	0	0 +	+	+
Tulipa	0	0	0	0 +	+	+
Hyacinthus	0	0	0	0	+	+
Rhoe	0	0	0	0	+	+
Aerua	0	+	+	+	+	+
Hedera	0	0	0	0	+	+

Hier trifft man bei der Schwefelsäure wieder *Aerua* als die säureresistenteste mit einer Grenze von über $\frac{1}{200}$ *GM*, dann *Peireskia* und *Coccocypselum* und möglicherweise *Allium* mit etwa $\frac{1}{400}$ *GM*, *Stromanthe* und *Sempervivum* über $\frac{1}{800}$, *Rosa* und *Tulipa* etwa $\frac{1}{800}$. Eine genauere Grenze für *Tulipa* ist $\frac{1}{900}$ *GM*. Für *Brassica, Hyacinthus, Rhoe* und *Hedera* lag die Grenze über $\frac{1}{1600}$ *GM*. Für *Hyacinthus* wurde die genauere Zahl $\frac{1}{1100}$, für *Hedera* $\frac{1}{1300}$ *GM* gefunden.

Die Grenzkonzentrationen sind also, und dies mag schon hier hervorgehoben werden, für Schwefelsäure der Hauptsache nach halb so gross wie für Salzsäure und Salpetersäure. Dies hängt zweifelsohne damit zusammen, dass ein *GM* H_2SO_4 doppelt so viel *H*-Ionen abspaltet wie z. B. *HCl*, vorausgesetzt dass die Verdünnung so gross ist, dass auch jene praktisch vollständig dissoziiert wird.

Tabelle IV. **orto-Phosphorsäure** (H_3PO_4).

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.					
	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1600}$
Allium	0	0	0	+	+	+
Stromanthe	0	0	0 +	+	+	+
Peireskia	0	0 +	+	+	+	+
Sempervivum	0	0	0	+	+	+
Brassica	0	0	0	0	+	+
Coccocypselum	0	0	0 +	+	+	+
Rosa	0	0	0	0	+	+

Unter den untersuchten Objekten zeigt also *Peireskia* die grösste Widerstandsfähigkeit gegen Phosphorsäure mit einer Grenze bei etwa $\frac{1}{100}$ *GM*. Dann haben wir *Stromanthe* und *Coccocypselum* bei etwa $\frac{1}{200}$, *Allium* und *Sempervivum* über $\frac{1}{400}$, *Brassica* und *Rosa* über $\frac{1}{800}$ *GM*.

Ferner sind Versuchsserien mit folgenden organischen Säuren gemacht worden:

Tabelle V. **Ameisensäure** ($HCOOH$).

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.						
	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1600}$
Allium	0	0	0	0	0 + ?	+	+
Brassica	0	0	0	0	0	+	+
Tulipa	0	0	0	0	0	0	+
Aerua	0	0	0	0	0	0 +	+

Von den wenigen untersuchten Objekten zeigte gegen die Ameisensäure *Allium* die grösste Resistenz mit einer Konz. $\frac{1}{400}$ *GM*. (Eine andere Serie gab $\frac{1}{600}$ *GM*). Dann kommt *Brassica* mit einer Grenze über $\frac{1}{800}$ (näher $\frac{1}{700}$) *GM*, dann *Aerua* mit $\frac{1}{800}$ und schliesslich *Tulipa* über $\frac{1}{1600}$.

Tabelle VI. **Essigsäure** (CH_3COOH).

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.				
	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$
Allium	0	0	+	+	+
Stromanthe	0	0	0 +	+	+
Peireskia	0	0	0 +	+	+
Sempervivum	0	0 +	+	+	+
Brassica	0	0	0 +	+	+
Coccocypselum	0	0	+	+	+
Rosa	0	+	+	+	+

Was die Resistenz gegen Essigsäure betrifft, so kommt also *Rosa* in erster Linie mit einer Grenze über $\frac{1}{100}$ *GM*, dann *Sempervivum* bei etwa $\frac{1}{100}$, *Allium* und *Coccocypselum* über $\frac{1}{200}$, *Stromanthe, Peireskia* und *Brassica* bei etwa $\frac{1}{200}$.

Tabelle VII. **Milchsäure** ($CH_3CHOHCOOH$).

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.					
	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$
Allium	0	0	0 +	+	+	+
Brassica	0	0	0	0 +	+	+
Tulipa	0	0	0	0 +	+	+
Aerua	0	0	+	+	+	+

Bei der Milchsäure haben wir an erster Stelle *Aerua* mit einer Konz. über $\frac{1}{100}$, *Allium* mit etwa $\frac{1}{100}$ und *Brassica* sowie *Tulipa* mit $\frac{1}{200}$.

Tabelle VIII **Oxalsäure** ($(COOH)_2$).

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.					
	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1600}$	$\frac{1}{3200}$
Allium	0	0	0	0	+	+
Stromanthe	0	0	0	0	+	+
Peireskia	0	0	0	0 +	+	+
Sempervivum	0	0	0	0	+	+
Brassica	0	0	0	0	+	+
Coccocypselum	0	0	0	0 +	+	+
Rosa.	0	0	0	0	+	+

Die Oxalsäure wirkt auf alle Objekte sehr giftig. Bei etwa $\frac{1}{800}$ *GM* liegt die Grenze für *Peireskia* und *Coccocypselum*, über $\frac{1}{1600}$ für *Allium, Stromanthe, Sempervivum, Brassica* und *Rosa*. Genauere Zahlen sind für *Allium* $\frac{1}{1100}$, für *Stromanthe* $\frac{1}{1300}$ und für *Sempervivum* $\frac{1}{1200}$ *GM*.

Tabelle IX. **d- Weinsäure** $((CHOH)_2(COOH)_2)$.

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.					
	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$
Allium	0	0	0	0	+	+
Stromanthe	0	0	0	0	0	0 +
Peireskia	0	0	+	+	+	+
Sempervivum	0	0	0	0 +	+	+
Brassica	0	0	0	0	0	0 +
Rosa	0	0	0	0	+	+

Bei der Weinsäure kommt zuerst *Peireskia* mit einer Grenze von über $\frac{1}{100}$, dann *Sempervivum* bei etwa $\frac{1}{200}$, *Allium* und *Rosa* über $\frac{1}{400}$, *Stromanthe* und *Brassica* etwa $\frac{1}{800}$ *GM*.

Tabelle X. **Zitronensäure** $(C_3H_4OH(COOH)_3)$.

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.						
	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$
Allium	0	0	0	0 +	+	+	+
Stromanthe	0	0	0 +	+	+	+	+
Peireskia	0 +	+	+	+	+	+	+
Sempervivum	0	0	0	0 + ?	+ ?	+	+
Brassica	0	0	0	0	0	+	+
Coccocypselum	0	0	0 +	+	+	+	+
Rosa	0	0	0	0	0 +	+	+

Gegen Zitronensäure ist *Peireskia* sehr widerstandsfähig. Die Grenze liegt erst bei etwa $\frac{1}{10}$ *GM*. Dann kommen *Stromanthe* und *Coccocypselum* bei etwa $\frac{1}{50}$, *Allium* und unsicher *Sempervivum* bei etwa $\frac{1}{100}$, *Rosa* bei etwa $\frac{1}{200}$ und *Brassica* über $\frac{1}{400}$ *GM*.

Tabelle XI. **Äpfelsäure** *($COOH\ CHOH\ CH_2\ COOH$).*

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.						
	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$
Allium	0	0	0	0 +	+	+	+
Stromanthe	0	0 +	+	+	+	+	+
Peireskia	0	0 +	+	+	+	+	+
Sempervivum	0	0	0	0 +	+	+	+
Brassica	0	0	0	0	+ ?	+	+
Coccocypselum	0	0	+	+	+	+	+
Rosa	0	0 +	+	+	+	+	+

Von dieser häufigen Pflanzensäure vertragen *Stromanthe, Peireskia* und *Rosa* etwa $\frac{1}{25}$ *GM, Coccocypselum* über $\frac{1}{50}$, *Allium* und *Sempervivum* etwa $\frac{1}{100}$, *Brassica* wahrscheinlich über $\frac{1}{200}$ *GM.*

Tabelle XII. **Benzoesäure** *($C_6\ H_5\ COOH$).*

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.			
	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1600}$
Allium	0	+	+	+
Peireskia	0	+	+	+
Sempervivum	0	+	+	+
Brassica	0	0	+	+

Die Grenze liegt bei der Benzoesäure für *Allium, Peireskia* und *Sempervivum* über $\frac{1}{400}$ und für *Brassica* über $\frac{1}{800}$ *GM.*

Tabelle XIII. **Salicylsäure** $(C_6 H_4 OHCOOH)$.

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.			
	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1600}$
Allium	0	0	0+	+
Stromanthe	0	0	0	+
Peireskia	0	0	0+	+
Sempervivum	0	0	+	+
Brassica	0	0	+	+
Rosa	0	0	0+	+

Diese oft als Antisepticum verwendete Säure zeigt naturgemäss eine grosse Giftigkeit. Es vertragen *Sempervivum* und *Brassica* über $\frac{1}{800}$, *Allium*, *Peireskia* und *Rosa* etwa $\frac{1}{800}$ und *Stromanthe* über $\frac{1}{1600}$ *GM*.

Tabelle XIV. **Chinasäure** $(C_6 H_7 (OH)_4 COOH)$.

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.					
	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$
Stromanthe	0	0	0	0+	+	+
Peireskia	0+	+	+	+	+	+
Sempervivum	0	0	+	+	+	+
Brassica	0	0	0	0	+	+
Rosa	0	0	0+	+	+	+

Von Chinasäure verträgt *Peireskia* etwa $\frac{1}{25}$ *GM*. Für *Sempervivum* liegt die Grenze über $\frac{1}{100}$, für *Rosa* bei etwa $\frac{1}{100}$, für *Stromanthe* bei etwa $\frac{1}{200}$ und für *Brassica* über $\frac{1}{400}$ *GM*.

Tabelle XV. **Gallussäure** ($C_6H_2(OH)_3COOH$).

Objekte	Konz. in GM pro Ltr.					
	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$
Allium	0 +	+	+	+	+	+
Stromanthe	0	0	0	0 +	+	+
Peireskia	0	0 +	+	+	+	+
Sempervivum	0 +	+	+	+	+	+
Brassica	0	0	0	+	+	+

Für *Allium* und *Sempervivum* liegt die Grenze der Gallussäure etwa bei der hohen Konz. von $\frac{1}{10}$ *GM*, für *Peireskia* bei etwa $\frac{1}{25}$, *Brassica* über $\frac{1}{50}$ und für *Stromanthe* bei etwa $\frac{1}{100}$ *GM*.

In diesem Zusammenhange mögen auch noch zwei analoge Serien Platz finden, die mit Ammoniumhydroxyd und Kaliumhydroxyd ausgeführt wurden.

Tabelle XVI. **Ammoniumhydroxyd** (NH_4OH).

Objekte	Konz. in GM pro Ltr.							
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$
Allium	0	0	+	+	+	+	+	+
Brassica	0	+	+	+	+	+	+	+
Tulipa	0	0	0	0	0	0	0	+
Hyacinthus . . .	0	0	0	0	0 +	+	+	+
Aerua	0	0	0	0	0	+	+	+
Hedera	0	0	0	0	0	+	+	+

Auffallend ist, dass die gegen die meisten Säuren empfindlichste Pflanze, *Brassica*, die grösste Resistenz gegen Ammoniak besitzt. Die Grenze liegt erst über $\frac{1}{5}$ *GM*. Dann folgen *Allium* über $\frac{1}{10}$, *Hyacinthus* bei etwa $\frac{1}{50}$, *Aerua* und *Hedera* über $\frac{1}{100}$ und *Tulipa* schon über $\frac{1}{400}$ *GM*.

Tabelle XVII. **Kaliumhydroxyd** (*KOH*).

Objekte	Konz. in *GM* pro Ltr.				
	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{70}$	$\frac{1}{100}$
Allium	0	0	+	+	+
Brassica	0	0	0	0	+
Tulipa	0	0	0	0 +	+
Hyacinthus	0	0	0	0 +	+
Aerua	0	0 +	+	+	+
Hedera	0	0 +	+	+	+

Beim Kaliumhydroxyd kommen in erster Linie *Aerua* und *Hedera* mit einer Grenze bei etwa $\frac{1}{30}$ *GM*, ferner *Allium* über $\frac{1}{50}$, *Tulipa* und *Hyacinthus* bei etwa $\frac{1}{70}$ und *Brassica* über $\frac{1}{100}$ *GM*.

Tabelle XVIII. *Peireskia*.

Säuren	Konz. in *GM* pro Ltr.										
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1600}$	$\frac{1}{3200}$
Salzsäure	—	—	—	—	0	0	0 +	+	+	+	—
Salpetersäure	—	—	—	—	0	0	0 +	+	+	+	—
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	0	0	0 +	+	+	+
Phosphorsäure	—	—	—	—	0	0 +	+	+	+	+	—
Essigsäure	—	—	—	—	0	0	0 +	+	+	—	—
Oxalsäure	—	—	—	—	—	0	0	0	0 +	+	+
Weinsäure	—	—	—	0	0	+	+	+	+	—	—
Zitronensäure	—	—	0 +	+	+	+	+	+	+	—	—
Äpfelsäure	—	—	0	0 +	+	+	+	+	+	—	—
Benzoesäure	—	—	—	—	—	—	0	+	+	+	—
Salicylsäure	—	—	—	—	—	—	0	0	0 +	+	—
Chinasäure	—	—	—	0 +	+	+	+	+	+	—	—
Gallussäure	—	—	0	0 +	+	+	+	+	—	—	—

Tabelle XIX. *Brassica.*

	Konz. in *GM* pro Ltr.										
	1/2	1/5	1/10	1/25	1/50	1/100	1/200	1/400	1/800	1/1600	1/3200
Säuren											
Salzsäure	—	—	—	—	0	0	0	0	±	+	—
Salpetersäure . . .	—	—	—	—	0	0	0	0	±	+	—
Schwefelsäure . . .	—	—	—	—	—	0	0	0	0	±	+
Phosphorsäure . . .	—	—	—	—	0	0	0	0	±	+	—
Ameisensäure . . .	—	—	—	0	0	0	0	0	±	+	—
Essigsäure	—	—	—	—	0	0	0 ±	+	+	—	—
Milchsäure	—	—	—	0	0	0	0 ±	+	+	—	—
Oxalsäure	—	—	—	—	—	0	0	0	0	±	+
Weinsäure	—	—	—	0	0	0	0	0	0 ±	—	—
Zitronensäure . . .	—	—	0	0	0	0	0	±	+	—	—
Äpfelsäure	—	—	0	0	0	0	±?	+	+	—	—
Benzoesäure	—	—	—	—	—	—	0	0	±	+	—
Salicylsäure	—	—	—	—	—	—	0	0	±	+	—
Chinasäure	—	—	—	0	0	0	0	±	+	—	—
Gallussäure	—	—	0	0	0	±	+	+	—	—	—
Basen											
Ammoniumhydroxyd	0	±	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Kaliumhydroxyd . .	—	—	—	0	0	±	—	—	—	—	—

Zum besseren Überblicken der verschiedenen Giftigkeit werden oben zwei Tabellen gegeben, indenen die Wirkungen der Säuren auf ein paar Objekte zusammengestellt sind, und zwar finden sich in Tabelle XVIII die Ergebnisse mit der resistenteren *Peireskia*, in Tabelle XIX die mit der weniger resistenten *Brassica*.

Die Säuren können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe enthält: Schwefelsäure, Oxalsäure, Salicylsäure, Benzoesäure, Salzsäure, Salpetersäure, Ameisensäure,

Phosphorsäure, Essigsäure und Milchsäure. Sie wirken auf alle Objekte stark oder ziemlich stark giftig, ohne dass grössere individuelle Verschiedenheiten, ausser den auf der allgemeinen Resistenz fussenden, bei den Objekten zu verzeichnen wären. Die Giftigkeit nimmt durchschnittlich mit der obigen Reihenfolge ab.

Die zweite Gruppe enthält: Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Chinasäure und Gallussäure. Diese werden von einzelnen Objekten in relativ hohen Konzentrationen vertragen, können aber für andere ziemlich stark giftig sein.

Was die beiden untersuchten Basen betrifft, so sieht es aus als ob die grössere Resistenz gegen NH_3 oder gegen *KOH* in hohem Grade in individuellen Eigenschaften ihren Grund hätte. *Brassica* ist sehr resistent gegen NH_3, empfindlich gegen *KOH*. Bei *Tulipa* herrscht gerade der umgekehrte Sachverhalt.

Es können also verschiedene Objekte für eine Säure oder Base sehr verschieden empfindlich sein. Einige einzelne Versuche mit anderen Pflanzen mögen dies noch bestätigen.

Bei *Nepenthes Dominiana* scheinen die Epidermiszellen aus der rotfleckigen Aussenseite der Kannen sehr wenig säureempfindlich zu sein. Mehrere Zellen hielten $\frac{1}{100}$ *GM* H_2SO_4 1 St. lang aus. Von $\frac{}{10}$ *GM* Zitronensäure wurden sie in 1 St. nicht beschädigt.

Die Epidermiszellen der violetten Blattunterseite von *Nidularium Innocentii* var. *erubescens* waren auch sehr säureresistent. Doch sah es aus, als ob die Zellwände den Zutritt der Säure erschweren könnten, (einen Eindruck, den man auch bisweilen von den Zwiebelzellen von *Allium* bekommt). $\frac{1}{100}$ *GM* H_2SO_4 und $\frac{1}{10}$ *GM* Zitronensäure wurden 1 St. lang von den meisten Zellen vertragen.

Die Epidermiszellen aus der Basis der roten Kronenblätter (morphologische Unterseite) von *Abutilon sp.* waren nach 1 St. in $\frac{1}{100}$ *GM* H_2SO_4 tot, hielten aber $\frac{1}{1000}$ *GM* gut aus. Zitronensäure $\frac{1}{10}$ *GM* tötete in $\frac{1}{2}$ St.; $\frac{1}{50}$ *GM* vertrugen einige Zellen 1 St. lang, $\frac{1}{100}$ *GM* die meisten Zellen.

Eine *Cactus*-Art zeigte sich in Übereinstimmung mit *Peireskia* wenig empfindlich gegen Zitronensäure. $\frac{1}{10}$ *GM*

tötete zwar in 4 St., $\frac{1}{50}$ *GM* wurde aber von den meisten Zellen gut vertragen. Es handelte sich um Epidermiszellen aus den roten Kronenblättern.

Asystasia metallica discolor; Epidermiszellen aus der violetten Blattunterseite waren zu 50 % lebend nach 4 St. in $\frac{1}{50}$ *GM* Zitronensäure. $\frac{1}{10}$ *GM* tötete; $\frac{1}{200}$ *GM* war vollkommen unschädlich.

Zellen aus den blauvioletten Kronenblättern von *Viola tricolor* waren nach 4 St. in $\frac{1}{50}$ *GM* Zitronensäure tot. Die Grenze liegt etwa bei $\frac{1}{250}$ *GM*. Vielleicht etwas empfindlicher waren die blauen Zellen aus den Kelchblättern von *Scilla italica.*

Die Epidermiszellen der sauren, roten Beeren von *Anthurium Bakeri* waren sehr resistent gegen Zitronensäure. Sogar $\frac{1}{10}$ *GM* wurde 1 St. lang ertragen.

Dass Pflanzen, die als sauer bekannt sind, also deutlich sauren Zellsaft besitzen, ein gegen Säuren weniger empfindliches Plasma haben müssen, scheint natürlich zu sein. In wie hohem Grade dies zutrifft, mögen Versuche mit einigen Crassulaceen zeigen, die bekanntlich viel Äpfelsäure enthalten können. So vertragen Zellen aus dem Blattfleische von *Bryophytum* $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ *GM* Äpfelsäure 4 St. lang, von *Crassula arborea* $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ *GM*, von *Echeveria globosa* $\frac{1}{4}$ *GM*. Diese Konzentrationen sind im Vergleich mit den Grenzkonzentrationen anderer Objekte sehr hoch (*Peireskia* $\frac{1}{25}$, *Allium* $\frac{1}{100}$, *Brassica* $\frac{1}{200}$ *GM* etc.).

Besprechung.

Wie schon einmal hervorgehoben wurde, haben meine Untersuchungen durchschnittlich viel grössere Werte für die kritischen Konzentrationen verschiedener Säuren ergeben als die, die Kahlenberg und True, sowie Heald erhielten. Die Erklärung mag grösstenteils in der verschiedenen Methodik liegen. Von den genannten amerikanischen Forschern war ja das Aufhören des Wachstums als Indizium verwendet worden. Nun ist es aber nicht ohne weiteres gesagt, dass zum Erzielen dieser Wirkung sehr tiefgreifende Beschädigungen des Plasmas nötig sind. Es ist sehr gut

denkbar, dass die Wurzeln noch bei viel höheren Konzentrationen am Leben waren, trotzdem ein Wachstum nicht mehr stattfinden konnte. Dagegen dürfte das Unvermögen die Deplasmolyse durchzumachen, was ich als Indizium anwandte, meist gleichdeutig mit dem Tode oder wenigstens einer irreversiblen Schädigung grosser Teile des Plasmas sein [1]. Weiterhin haben die Amerikaner ihre Versuche über eine längere Zeit ausgedehnt, während für mich mit Hinsicht auf die späteren Permeabilitätsversuche von Interesse war die Resistenz nur nach einer relativ kurzen Zeit (4 St.) zu prüfen. Dass ich für manche Säuren viel niedrigere kritische Konzentrationen gefunden hätte, wenn ich meine Beobachtungen nach längerer Einwirkung der Agentien gemacht, dürfte keinem Zweifel unterliegen. Zu diesen Verschiedenheiten der Methodik, die schon ausreichen könnten, um die Differenzen zu erklären, kommt noch eine dritte, deren Einfluss schwieriger zu beurteilen ist. Die zitierten Forscher haben reine Säurelösungen verwendet, bei meinen Versuchen dagegen wurden die Säuren in 20 %-igen Rohrzuckerlösungen geboten. Nun weiss man seit den Untersuchungen von A r r h e n i u s (1892), dass ein Zusatz von einem Nichtleiter zu einer elektrolytischen Lösung das elektrische Leitungsvermögen dieser unter Umständen nicht wenig herabsetzen kann und zwar um so mehr je konzentrierter oder je weniger dissoziiert der Elektrolyt ist. Ein vermindertes Leitungsvermögen bedeutet aber bei Säuren, deren Giftwirkung von ihrer H-Ionenkonzentration abhängt, mit ziemlicher Sicherheit eine Verminderung der Giftigkeit, und daher kommt es, dass weniger dissoziierte Säuren wie

---

[1]) Nach *Küster* (1911, S. 697) sollen die Veränderungen, welche die Protoplasmaoberfläche im sauren Medium (es wurde $\frac{1}{40}$ n. Zitronensäure verwendet) erfährt, durch Behandlung mit z. B. NaOH rückgängig zu machen sein. Dass die Zellen sich hierdurch von der Säurewirkung vollkommen erholen könnten, ist wohl, wenigstens wenn die Säure längere Zeit eingewirkt hat, kaum wahrscheinlich. Ich habe diese Frage keiner eingehenderen Prüfung unterworfen. Es sei nur erwähnt, dass bei Epidermiszellen aus den Zwiebelschuppen von *Allium* (*Küsters* Objekt) einmal die Beschädigung durch $\frac{1}{200}$ GM H_2SO_4 oder $\frac{1}{100}$ GM Ameisensäure nach 4-stündiger Einwirkung mittels eines 1-stündigen Aufenthalts in $\frac{1}{100}$ GM KOH nicht zu reparieren war.

Küsters Auffassung wird auch von *Lundegårdh* geteilt.

z. B. Zitronensäure in reiner Lösung etwas giftiger sind als in 20 % Rohrzucker. Auf die starken Säuren dürfte die Anwesenheit von Rohrzucker keinen merkbaren Einfluss ausüben; sie sind zu vollständig dissoziiert und werden ausserdem in sehr verdünnten Lösungen benutzt. Jedoch habe ich gelegentlich bei *Allium* einen Unterschied in der Säureresistenz gegenüber H_2SO_4 mit und ohne Zucker beobachten können. Dies möchte ich aber eher so erklären, dass die Plasmahaut auch in Lösungen nicht tötlicher Konzentrationen der Säure eine vorübergehende Herabsetzung ihrer Elastizität erleiden kann, was zum Platzen der Protoplasten führt, wenn der Turgor im Zellinneren besonders stark ist. Ist Zucker dabei, wird ja der Turgor aufgehoben und Risse in der Plasmahaut werden vermieden. Dieses verschiedene Verhalten der *Allium*-Zellen mit und ohne Zucker gehört aber zu den Ausnahmen. Als Regel gilt, dass stärkere Säuren gleiche kritische Konzentrationen besitzen, sowohl wenn 20 % Rohrzucker anwesend ist und die Versuchszellen folglich plasmolysiert sind, als wenn reine Säurelösung auf turgescente Zellen einwirkt.

Aus dem oben gesagten dürfte also hervorgehen, dass meine kritischen Konzentrationen keineswegs im Widerspruch zu den viel niedrigeren von Kahlenberg, True und Heald stehen. Auch sind ihre Objekte nicht ohne weiteres als im Vergleich mit meinen weniger säureresistent zu betrachten.

Kahlenberg und True geben für die Säuren, welche durch ihre *H*-Ionenkonzentration giftig wirken, die kritische Konzentration $\frac{1}{6400}$-*n* an. Dies gilt für ihr Versuchsobjekt, Wurzeln von *Lupinus albus*. Czapek (1910, 1911, u. 1913) will in diese Konzentration eine für sämtliche höheren Pflanzen geltende Grenzkonzentration erblicken, wo die schädliche Wirkung der Säuren auf die Plasmahaut bei genügend langer Einwirkung eintreten soll [1]. Eine solche

[1]) Czapeks Auffassung wird gewissermassen auch dadurch gestützt, dass Helene Nothmann-Zuckerkandl (1912) für viele Säuren die Konz. $\frac{1}{6400}$ als die für die Plasmaströmung in den *Vallisneria*-Blattzellen kritische ermittelte.

Verallgemeinerung steht aber mit allen Erfahrungen im Widerspruch, welche zeigen, dass verschiedene pflanzliche Objekte sehr verschieden säureresistent sind. Auch Heald gibt ja schon an, dass die Wurzeln von *Zea Mais* dauerndes Wachstum in $\frac{1}{3200}$-*n* *HCl* zeigten, wogegen *Cucurbita Pepo* bei $\frac{1}{6400}$-*n* und *Pisum sativum* erst bei $\frac{1}{12800}$-*n* *HCl* weiter wuchsen. Für Zitronensäure, die offenbar auch durch ihren *H*-Ionengehalt wirkt, hat ferner Aso verschiedene Nutzpflanzen sehr verschieden empfindlich gefunden. Czapek gibt zu, dass niedere Organismen z. B. Pilze höhere *H*-Ionenkonzentrationen aushalten können, und sein Schüler Kisch hat die kritische Konzentration $\frac{1}{9}$-*n* *HCl* für die von ihm untersuchten Hefen und Schimmelpilze ermittelt. Ebensowenig wie bei den höheren Pflanzen kann eine Verallgemeinerung der Kischschen Ergebnisse am Platze sein. Wer mit Pilzen arbeitet, kann nicht umhin die sehr deutlichen Unterschiede in der Säureempfindlichkeit zu beo-

Tabelle XX. **Kritische *H*-Ionenkonzentrationen**
bei 4-stündiger Einwirkung der Säure in 20 % Rohrzucker.

Objekte	I. Krit. Säurekonz. in *GM* pro Ltr.	II. Krit. *H*-Ionenkonz. in *G* Ion pro Ltr.
Aerua	$> \frac{1}{100}$ *GM HCl*	$> 1 \cdot 10^{-2}$
Peireskia	$\frac{1}{200}$ » »	$5 \cdot 10^{-3}$
Coccocypselum	$\frac{1}{200}$ » »	$5 \cdot 10^{-3}$
Stromanthe	$> \frac{1}{400}$ » »	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Sempervium	$> \frac{1}{400}$ » »	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Allium	$\frac{1}{400}$ » »	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Rosa	$\frac{1}{400}$ » »	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Tulipa	$\frac{1}{900}$ » H_2SO_4	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
Rhoe	$\frac{1}{500}$ » *HCl*	$2 \cdot 10^{-3}$
Hyacinthus	$\frac{1}{1100}$ » H_2SO_4	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$\frac{1}{1300}$ » »	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Hedera	$\frac{1}{1300}$ » »	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$

bachten, die mitunter als physiologische Rassenmerkmale zu verwerten sind. Es genügt auf die kurze Zusammenstellung bei Ritter (S. 363) hinzuweisen.

Meine eigenen Erfahrungen können Czapeks Auffassung von einer gegebenen kritischen *H*-Ionenkonzentration für die höheren Pflanzen auch nicht unterstützen. Tabelle XX, wo die verschiedenen Werte zusammengestellt sind, zeigt deutlich, wie schon unter den wenigen von mir untersuchten Pflanzen eine beinahe 10 mal resistenter sein konnte als eine andere.

Wie sich die absoluten Zahlen auch mit veränderter Methodik verschieben mögen, so können doch diese Ergebnisse, die die relative Säureempfindlichkeit verschiedener Objekte betrifft, davon nicht beeinflusst werden. Wenn auch meine Beobachtungen sich auf die kurze Zeit von 4 St. beziehen und also für die meisten Säurekonzentrationen nicht die grösstmögliche Einwirkung nach langer Zeit angeben, so glaube ich doch mit aller Schärfe hervorheben zu müssen, dass die Säureresistenz sowohl bei höheren als bei niederen Pflanzen etwas für die Art oder Rasse, vielleicht unter Umständen sogar für die einzelne Zelle Eigentümliches ist.

Die Giftigkeit einer Säure kann auf verschiedenen Ursachen beruhen. In erster Linie ist dabei das Vermögen oder Unvermögen einer Säure in die Zelle einzudringen zu beachten. Wie besonders Böeseken und Waterman (1911/1912) betonen, ist eine genügend wasserlösliche Verbindung immer giftig, wenn sie in einem so grossen Umfange permeabel ist, dass ein Überschuss im Plasma entsteht, der nicht durch eine eventuelle Bearbeitung beseitigt werden kann. Wird durch genügend kleine Konzentrationen dafür gesorgt, dass ein solcher Stoff immer nur in so grossen Mengen geboten wird, wie die Zelle sofort verbrauchen kann, so bleibt die Giftwirkung aus. Beispiele sind die meisten Fettsäuren und viele aromatische Säuren. (Siehe auch Waterman 1914).

Die Säuren sind also am besten in leicht permeable und schwer permeable einzuteilen. Von den leicht permeablen gilt, dass sie, unabhängig von ihrer Natur als Säuren, von einer meist sehr kleinen Konzentration an giftig sind [1]).

Über die Giftigkeit der schwer permeablen Säuren entscheidet in erster Linie ihr Dissonziationsgrad (also ihre Stärke als Säure), der von praktisch vollständiger bis schwächster Dissoziation variieren kann. Ihre Wirkung bleibt auf die äussere Plasmahaut beschränkt, und diese wird in einem Umfange beschädigt, der meist dem Dissoziationsgrad proportionell ist. Bei der Beschädigung spielen sicher die *H*-Ionen die grösste Rolle, wenn auch den Anionen theoretisch die Möglichkeit zur Beteiligung einzuräumen ist. Dass schwächer und schwächst dissoziierte Säuren eine eventuelle giftige Einwirkung auf die Plasmahaut durch die undissoziierten Moleküle zustande bringen könnten ist ebenfalls denkbar, wenn auch die Giftigkeit der Moleküle meist auf ihre Fähigkeit in die Zellen einzudringen zurückzuführen sein dürfte.

Worin die Giftwirkung besteht ist wohl mit unseren jetzigen Kenntnissen unmöglich sicher zu entscheiden. Barrat hat bei Paramöcien gefunden, dass Säuren und noch mehr Basen bei den Versuchen aufgebraucht werden und schliesst daraus, dass eine chemische Reaktion zwischen Agens und Plasma stattgefunden habe. Hier könnte aber ebenso gut an eine Adsorptionserscheinung gedacht werden. (Siehe z B. Hind 1916). Andere Forscher z. B. Johannessohn (1912), der mit Hefe gearbeitet hat, leugnen wieder eine Adsorption oder einen Verbrauch der Säure. Die gewöhnlichste Auffassung ist jedoch die (Höber 1914), dass in erster Linie die *H*-Ionen an den Plasmateilchen adsorbiert werden, woraus eine Änderung des elektrischen Ladungszustandes und eine Ausflockung resultieren, die als erste wahrnehmbare Erscheinung eine Permeabilitätserhöh-

[1]) Die leicht permeablen Säuren sind immer relativ schwach dissoziiert. Doch ist damit zu rechnen, dass eine relativ stärker dissoziierte permeable Säure dank ihrer zweifelsohne auch im Plasma abgespalteten H-Ionen giftiger wirken könnte als eine weniger dissoziierte.

ung der Plasmahaut ergeben. Dank dieser mehr oder weniger abnormen Permeabilität können dann auch sehr schwer permeable Säuren in die Zellen hineinkommen.

Wir wollen nun zur Besprechung der Verhältnisse übergehen, die bei jeder einzelnen Säure zutage treten.

Um einen Einblick zu gewinnen, in wie weit die kritische Konzentration einer Säure von ihrem H-Ionengehalt abhängig ist, wurden die den Säurekonzentrationen entsprechenden H-Ionen-konzentrationen in G-Ion pro Ltr. ausgerechnet und mit den kritischen H-Ionenkonzentrationen in Tabelle XX (S. 31) verglichen. Bei den organischen Säuren werden ausserdem die Konzentrationen der undissoziierten Moleküle angegeben. Die Rechnungen sind mit Hilfe der Ostwaldschen Formel: $\alpha = \frac{KV}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{KV}} - 1\right)$ ausgeführt. (α = der Dissoziationsgrad, K = die Dissoziationskonstante, V = das Volumen Wasser in Litern, worin 1 GM der Säure aufgelöst ist).

Die Dissoziationskonstanten sind meist der Zusammenstellung von Lundén (1908), bisweilen den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein Aufl. IV (1912) entnommen.

Die *Salzsäure* ist in Verdünnungen, wie sie bei meinen Versuchen vorkamen, als praktisch vollständig dissoziiert zu betrachten. Da nun die Salpetersäure, wie wir gesehen haben, dieselben, der Schwefelsäure entsprechenden kritischen Konzentrationen aufweist, und da stark dissoziierte Chloride auch nicht schädlich sind, kann mit Sicherkeit behauptet werden, dass den Anionen keine Bedeutung für die Giftwirkung zukommt. Die den Grenzkonzentrationen der Salzsäure (Tabelle XXI, Spalte I) entsprechenden H-Ionenkonzentrationen (Spalte II) geben somit die kritischen H-Ionenkonzentrationen der Objekte an.

Die Werte in Tabelle XX (S. 31.) sind auch meist Ergebnissen mit Salzsäure entnommen.

Für die *Salpetersäure* als einbasische, praktisch vollständig dissoziierte Säure gilt dasselbe wie für Salzsäure.

Tabelle XXI. **Salzsäure.**

Objekte	I. Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II. Entsprech. *H*-Ionenkonz.
Allium	$\frac{1}{400}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Stromanthe	$> \frac{1}{400}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{200}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Sempervium	$> \frac{1}{400}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$\frac{1}{700}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Coccocypselum	$\frac{1}{200}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Rosa	$\frac{1}{400}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Tulipa	$\frac{1}{400}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Hyacinthus	$\frac{1}{400}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Rhoe	$\frac{1}{500}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Aerua	$> \frac{1}{100}$	$> 1 \cdot 10^{-2}$
Hedera	$> \frac{1}{800}$	$> 1{,}3 \cdot 10^{-3}$

Die zweibasische *Schwefelsäure* spaltet bei der Dissoziation in allen Konzentrationen das eine *H*-Atom vollständig ab und bei grösseren Verdünnungen (nach den Dissoziationsgraden von Jellinek[1]) etwa von $\frac{1}{1000}$ *GM* ab) ist auch

Tabelle XXII. **Salpetersäure.**

Objekte	I. Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II. Entsprech. *H*-Ionenkonz.
Allium	$\frac{1}{200}$?	$5 \cdot 10^{-3}$?
Stromanthe	$> \frac{1}{400}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{200}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Sempervivum	$> \frac{1}{400}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$> \frac{1}{800}$	$> 1{,}3 \cdot 10^{-3}$
Coccocypselum	$\frac{1}{200}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Rosa	$\frac{1}{400}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 76 (1911) S. 257.

das zweite H-Atom praktisch vollständig abgespaltet. Da also ein GM H_2SO_4 in grosser Verdünnung doppelt so viel H-Ionen gibt wie ein GM HCl, so müssen ja die kritischen Säurekonzentrationen in GM pro Ltr. um die Hälfte kleiner sein, wie Tabelle XXIII zeigt.

Tabelle XXIII. **Schwefelsäure.**

Objekte	I. Krit. Konz. in GM pro Ltr.	II. Entsprech. H-Ionenkonz.
Allium	$\frac{1}{800}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Stromanthe	$> \frac{1}{800}$	$> 2,3 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{400}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Sempervivum	$> \frac{1}{800}$	$> 2,3 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$\frac{1}{1300}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Coccocypselum	$\frac{1}{400}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Rosa	$\frac{1}{800}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Tulipa	$\frac{1}{900}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Hyacinthus	$\frac{1}{1100}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Rhoe	$> \frac{1}{1600}$	$> 1,3 \cdot 10^{-3}$
Aerua	$> \frac{1}{200}$	$> 8,4 \cdot 10^{-3}$
Hedera	$\frac{1}{1300}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Für die Schwefelsäure gilt auch, wenigstens nach meinen Versuchen, dass nur ihr H-Ionengehalt für die Giftigkeit verantwortlich zu machen ist.

Die dreibasische *ortho-Phosphorsäure* besitzt bei 18° C die Dissoziationskonstanten: der ersten Stufe $1{,}1 \cdot 10^{-2}$, der zweiten $1{,}95 \cdot 10^{-7}$ und der dritten Stufe $3{,}6 \cdot 10^{-13}$. [1]). Sie ist in dem für uns in Frage kommenden Konzentrationsgebiet (zwischen $\frac{1}{200}$ und $\frac{1}{2000}$ GM) praktisch als eine vollständig dissoziierte einbasische Säure zu betrachten. Auch stimmen die kritischen Säurekonzentrationen (Tabelle XXIV) einigermassen mit denen von HCl überein.

---

[1]) Nach Abbott u. Bray. Journ. Amer. chem. Soc. Vol. 31. (1909) S. 760.

Tabelle XXIV. **Phosphorsäure.**

Objekte	I. Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II. Entsprech. *H*-Ionenkonz.
Allium	$> \frac{1}{400}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Stromanthe	$\frac{1}{200}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{100}$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$?
Sempervivum	$> \frac{1}{400}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$> \frac{1}{800}$	$> 1{,}3 \cdot 10^{-3}$
Coccocypselum	$\frac{1}{200}$	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$
Rosa	$> \frac{1}{800}$	$> 1{,}3 \cdot 10^{-3}$

Aus den Abweichungen (bei *Stromanthe, Peireskia, Rosa)* kann man keinen weiteren Schluss ziehen als den, dass bei *Peireskia* vielleicht der geringere Dissoziationsgrad der Säure die ziemlich hohe Konzentration $\frac{1}{100}$ *GM* hat ertragen helfen. Die Schädlichkeit der Phosphorsäure hängt sicher nur von den *H*-Ionenkonzentrationen ihrer Lösungen ab.

Die *Ameisensäure* ist eine ziemlich schwach dissoziierte einbasische Säure mit der Konstante $2{,}14 \cdot 10^{-4}$ (spaltet also bei etwa $\frac{1}{2000}$ *GM* die Hälfte ihres Carboxylwasserstoffs als *H*-Ionen ab). Die kritischen Konzentrationen (Spalte I)

Tabelle XXV. **Ameisensäure.**

Objekte	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekülkonz.	III Entsprech. *H*-Ionenkonz.	IV[1]) Krit. *H*-Ionenkonz.
Allium	$\frac{1}{600}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$\frac{1}{700}$	$9{,}7 \cdot 10^{-4}$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Tulipa	$> \frac{1}{1600}$	$> 3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$> 2{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Aerua	$\frac{1}{800}$	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	$> 1 \cdot 10^{-2}$

[1]) In dieser sowohl als in den folgenden Tabellen enthält Spalte IV zum Vergleich die Zahlen aus Tabelle XX (S. 31).

in Tabelle XXV entsprechen *H*-Ionenkonzentrationen (Spalte III), die deutlich kleiner sind als die, welche die Objekte nach Spalte IV ertragen können.

Man muss also behaupten, dass die Giftigkeit der Ameisensäure kaum an den vorhandenen *H*-Ionen liegen kann, sondern dass entweder die Anionen oder noch wahrscheinlicher die in etwas grösseren Mengen vorhandenen undissoziierten Moleküle dafür verantwortlich zu machen sind [1]). Die Molekülkonzentrationen in Kolumne II würden also die entscheidenden sein.

Die nahestehende *Essigsäure* ist noch schwächer dissoziiert. (Konst. $1{,}82 \cdot 10^{-5}$; erreicht bei keiner praktischen Konzentration halbe Dissoziation). Hier ergibt es sich noch deutlicher, dass die den kritischen Konzentrationen entsprechenden *H*-Ionenkonzentrationen (Tabelle XXVI, Spalte III) viel zu klein sind, um eine Giftwirkung ausüben zu können.

Tabelle XXVI. **Essigsäure.**

Objekte	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-konz.
Allium	$> \frac{1}{200}$	$> 4{,}7 \cdot 10^{-3}$	$> 2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Stromanthe . . .	$\frac{1}{200}$	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{200}$	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Sempervivum . . .	$\frac{1}{100}$	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$\frac{1}{200}$	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Coccocypselum . .	$> \frac{1}{200}$	$> 4{,}7 \cdot 10^{-3}$	$> 2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Rosa	$> \frac{1}{100}$	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	$> 4{,}2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Hier liegt ganz sicher die Schuld an den undissoziierten Molekülen, deren Konzentrationen in Kolumne II zu fin-

[1]) Nach Johannessohn (1912) sind bei den Fettsäuren ihre Moleküle für die Giftigkeit gegenüber Hefe entscheidend. Auch Hägglund (1914) sieht, im Gegensatz zu *HCl*, bei der hemmenden Wirkung der Fettsäuren auf die Gärung einen giftigen Einfluss der undissoziierten Bestandteile.

den sind. Auch zeigen Objekte wie z. B. *Peireskia* und *Brassica*, die gegen *H*-Ionen sehr verschieden empfindlich sind, keine Differenz, wenn es sich um die Essigsäure handelt. Es sei noch daran erinnert, dass R e i c h e l einwandfrei die Giftigkeit eben der Essigsäuremoleküle für *Aspergillus niger* erwiesen hat.

Die *Milchsäure* gehört mit der Dissoziationskonstante $1{,}38 \cdot 10^{-4}$ auch zu den ziemlich schwachen Säuren. Ein Blick auf Tabelle XXVII zeigt, dass die kritischen Säurekonzentrationen (Spalte I) einen *H*-Ionengehalt (Spalte III) haben, der wenigstens bei *Allium* und *Brassica* nicht viel [1]) kleiner ist als der nach Spalte IV noch eben erträgliche.

Tabelle XXVII. **Milchsäure.**

Objekte	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-konz.
Allium	$\frac{1}{100}$	$8{,}9 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$\frac{1}{200}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$7{,}7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Tulipa	$\frac{1}{200}$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	$7{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Aerua	$> \frac{1}{100}$	$> 8{,}9 \cdot 10^{-3}$	$> 1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$> 1 \cdot 10^{-2}$

Man bleibt also im Zweifel, ob man die Giftwirkung den *H*-Ionen zuschreiben soll oder nicht.

Es dürfte sich empfehlen etwas näher auf die wahrscheinlichen Verhältnisse bei der Milchsäure einzugehen, wenn auch dabei Fragen berührt werden müssen, die eigentlich in den zweiten Teil dieser Abhandlung gehören.

Eine Giftwirkung kann, wie schon gesagt, darin bestehen, dass eine Säure die nicht leicht permeiert, die Plasmahaut, von aussen destruiert und durch Änderung ihrer Permeabilität allmählich eindringt; oder aber darin, dass eine leichter

---

[1]) Etwa die Hälfte kleiner. Es ist einleuchtend, dass die Fehlergrenzen beim Ermitteln der kritischen Konzentrationen sehr weit genommen werden müssen.

permeierende Säure sofort in beträchtlicher Konzentration aufs Innere des Plasmas einwirkt, währenddem die Plasmahaut noch eine Weile unverändert bleibt. Im ersteren Falle muss die Giftwirkung bis zu einer gewissen Grenze mit der Zeit zunehmen, wenn es Konzentrationen gilt, denen die Plasmahaut nicht ein für alle mal Widerstand bieten kann. Im letzteren Falle geht der Ausgleich zwischen Aussen- und Innenkonzentration schnell vor sich, so dass die Säure bald in endgültiger Verdünnung aufs innere Plasma wirkt. Ist nun die Versuchszeit 4 Stunden, so hat eine einigermassen permeable Säure sicher das Maximum ihrer Giftwirkung schon erreicht, während für eine schwer permeable dies noch bei weitem nicht der Fall sein kann. Aus diesem Grunde kann schon eine permeable Säure bei kurzer Versuchszeit giftiger wirken als eine wenig permeable. Zieht man noch in Betracht, dass die äussere Plasmahaut sehr gut dauernd resistenter als das innere Plasma sein kann, so ist es klar, dass eine Säure nur wegen ihrer Permeabilität auch endgültig giftiger wirken kann als eine gleich stark dissoziierte impermeable (wenn man überhaupt berechtigt ist von vollkommen impermeablen Säuren zu reden).

Die Milchsäure ist, wie wir später sehen werden, eine Säure, die relativ leicht permeiert. Ihr Eindringen und ihre Giftwirkung haben schon viel früher als nach 4 Stunden ihren Höhepunkt erreicht. Für die Salzsäure gilt dies nicht, und, um ein Beispiel anzuführen, die *H*-Ionenkonzentration $1{,}4 \cdot 10^{-3}$, die *Brassica* noch in 4 St. aushält, würde sicher nach längerer Zeit töten. Nun ist es sehr wohl möglich, dass die kritische *H*-Ionenkonzentration für *Brassica* nach längerer Zeit dieselbe ist, gleichzeitig ob Milchsäure oder Salzsäure verwendet werden. Die Zahl $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ konnte somit die absolute *H*-Ionenempfindlichkeit des Plasmas bei diesem Objekt angeben, eine Zahl, die auch für *HCl* gilt, wenn eine genügend lange Einwirkung gesichert ist.

Mit Rücksicht auf die Permeabilität der Milchsäure möchte ich ihre Giftigkeit als eine Wirkung der *H*-Ionen auf das innere Plasma auffassen. Die undissoziierten Moleküle sind insofern an der Schädlichkeit schuld, als ihnen wahr-

scheinlich das Vermögen zukommt, durch das Plasma zu dringen [1]). Diese Auffassung steht auch mit der von Hägglund (1915) im Einklang, nach dem im Gegensatz zu den Fettsäuren die gärungshemmende Wirkung der Milchsäure den *H*-Ionen zuzuschreiben wäre.

Die *Oxalsäure* ist eine zweibasische Säure mit den Dissoziationskonstanten: der ersten Stufe $3{,}8 \cdot 10^{-2}$, der zweiten Stufe $4{,}9 \cdot 10^{-5}$. In den in Frage kommenden Konzentrationen ist das erste *H*-Atom als vollkommen, das zweite als teilweise abgespaltet anzusehen. Die *H*-Ionenkonzentrationen, die den kritischen Oxalsäureverdünnungen entsprechen, sind wie aus einem Vergleich zwischen den Spalten III und IV in Tabelle XXVIII hervorgeht, meist etwa um die

Tabelle XXVIII. **Oxalsäure.**

Objekte	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-konz.
Allium	$\frac{1}{1100}$	0	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Stromanthe . . .	$\frac{1}{1300}$	0	$9{,}4 \cdot 10^{-4}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{800}$	0	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Sempervivum . . .	$\frac{1}{1200}$	0	$1 \cdot 10^{-3}$	$> 2.5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$\frac{1}{1000}$	0	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Coccocypselum . .	$\frac{1}{800}$	0	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Rosa	$> \frac{1}{1600}$	0	$> 7{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Hälfte kleiner als die eben noch erträglichen. *Peireskia* und *Coccocypselum* weisen eine noch grössere Differenz auf, *Brassica* zeigt dagegen beinahe keine. Die Oxalsäure wirkt wenigstens in einigen Fällen nur durch ihr *H*-Ionengehalt giftig, in anderen kommen wahrscheinlich

---

[1]) Es ist klar, dass die in das Innere gelangten Moleküle sich nach einem Masstabe dissoziieren müssen, der durch die Dissoziationskonstante der Milchsäure und die dielektrischen Bedingungen im Plasma gegeben wird.

andere Einflüsse hinzu, die vielleicht mit einer grösseren Permeabilität unter gewissen Umständen zusammenhängen.

Die *d-Weinsäure* besitzt die Konstante der ersten Stufe $9{,}7 . 10^{-4}$; die der zweiten ist zu klein um in Betracht zu kommen. Die Säure kann also als eine ziemlich schwach dissoziierte einbasische Säure gelten. Die Zahlen der *H*-Ionenkonzentrationen, die mit Weinsäure ermittelt wurden (Tabelle XXIX, Spalte III.), sind gegenüber denen der

Tabelle XXIX. **Weinsäure.**

Objekte	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-konz.
Allium	$> \frac{1}{400}$	$> 1{,}4 . 10^{-3}$	$> 1{,}2 . 10^{-3}$	$2{,}5 . 10^{-3}$
Stromanthe. . . .	$\frac{1}{800}$	$5{,}3 . 10^{-4}$	$7{,}2 . 10^{-4}$	$> 2{,}5 . 10^{-3}$
Peireskia	$> \frac{1}{100}$	$> 7{,}3 . 10^{-3}$	$> 2{,}7 . 10^{-3}$	$5 \quad . 10^{-3}$
Sempervivum . . .	$\frac{1}{200}$	$3{,}2 . 10^{-3}$	$1{,}8 . 10^{-3}$	$> 2{,}5 . 10^{-3}$
Brassica	$\frac{1}{800}$	$5{,}3 . 10^{-4}$	$7{,}2 . 10^{-4}$	$1{,}4 . 10^{-3}$
Rosa	$> \frac{1}{400}$	$> 1{,}4 . 10^{-3}$	$> 1{,}2 . 10^{-3}$	$2{,}5 . 10^{-3}$

Spalte IV etwa um die Hälfte kleiner. Nur *Stromanthe* zeigt eine viel grössere Empfindlichkeit gegen die Weinsäure als die durch den *H*-Ionengehalt der Lösung motivierte. Wenigstens hier muss mit Sicherkeit eine Giftwirkung der undissoziierten Moleküle oder der Anionen vorausgesetzt werden.

Bei der dreibasischen *Zitronensäure* kommt ebenfalls nur die erste Dissoziationsstufe mit der Konstante $8{,}2 . 10^{-4}$ in Betracht. Die Säure ist also als eine ziemlich schwache einbasische Säure zu betrachten. Die kritischen Konzentrationen, die für die Zitronensäure ermittelt worden sind, entsprechen *H*-Ionenkonzentrationen, die im allgemeinen gut mit den als eben noch erträglich erkannten übereinstimmen. (Tabelle XXX).

Tabelle XXX. **Zitronensäure.**

Objekte	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-konz.
Allium	$\frac{1}{100}$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Stromanthe . . .	$\frac{1}{50}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{10}$	$9{,}1 \cdot 10^{-2}$	$8{,}7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Sempervivum . . .	$\frac{1}{100}$?	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$> \frac{1}{400}$	$> 1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$> 1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Coccocypselum . .	$\frac{1}{50}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Rosa	$\frac{1}{200}$	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Die kleinen positiven Differenzen, die bei *Stromanthe* und *Peireskia* zu finden sind, können durch Versuchsfehler erklärt werden. Auch ist hier bei den höheren Konzentrationen eine Einwirkung des Rohrzuckers gut denkbar, die in einer Herabsetzung der tatsächlich vorhandenen *H*-Ionenkonzentration bestanden hat. Dadurch werden die theoretisch berechneten Zahlen von Spalte III zu gross. Jedenfalls kann mit Sicherheit behauptet werden, dass bei der Zitronensäure keine ungünstigen Einflüsse der undissoziierten Moleküle oder der Anionen zu spühren waren, sondern dass die Giftwirkung ausschliesslich vom *H*-Ionengehalt der Lösungen abhängt.

Dasselbe kann auch im grossen ganzen von der *Äpfelsäure* gesagt werden. Sie ist mit der Dissoziationskonstante der ersten Stufe $3{,}95 \cdot 10^{-4}$ als eine ziemlich schwache Säure anzusehen, bei der nur die Dissoziation eines *H*-Atoms praktisch von Bedeutung ist. Die Giftwirkung ist, wie Tabelle XXXI zeigt, den *H*-Ionen zuzuschreiben.

Die *Benzoesäure* ist eine schwache einbasische Säure mit der Konstante $6{,}0 \cdot 10^{-5}$. Ein Vergleich zwichen den Zahlen der Spalten III und IV in Tabelle XXXII zeigt deutlich, dass hier von einer Giftwirkung der *H*-Ionen nicht die Rede sein kann.

Tabelle XXXI. **Äpfelsäure.**

Objekte	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-konz.
Allium	$\frac{1}{100}$	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Stromanthe	$\frac{1}{25}$	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{25}$	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Sempervivum . . .	$\frac{1}{100}$	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$> \frac{1}{200}$	$> 3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$> 1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Coccocypselum . .	$> \frac{1}{50}$	$> 1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$> 2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Rosa	$\frac{1}{25}$	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Die Konzentrationen der undissoziierten Moleküle in Kolumne II sind als die schädlichen anzusehen.

Tabelle XXXII. **Benzoesäure.**

Objekte.	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-konz.
Allium	$> \frac{1}{400}$	$> 2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$> 3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$> \frac{1}{400}$	$> 2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$> 3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Sempervivum . . .	$> \frac{1}{400}$	$> 2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$> 3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$> \frac{1}{800}$	$> 1 \cdot 10^{-3}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$

Bei der mässig dissoziierten, einbasischen *Salicylsäure* (Konst. $1{,}06 \cdot 10^{-3}$) herrschen nach allem zu urteilen dieselben Verhältnisse. Wohl sind die *H*-Ionenkonzentrationen der kritischen Salicylsäurelösungen (Tabelle XXXIII, Spalte III) etwas grösser, sie stehen aber zu den Konzentrationen der Spalte IV in keiner Beziehung. Die gegen *H*-Ionen

Tabelle XXXIII. **Salicylsäure.**

Objekte.	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-konz.
Allium	$\frac{1}{800}$	$5,1 . 10^{-4}$	$7,4 . 10^{-4}$	$2,5 . 10^{-3}$
Stromanthe	$> \frac{1}{1600}$	$> 1,8 . 10^{-4}$	$> 4,4 . 10^{-4}$	$> 2,5 . 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{800}$	$5,1 . 10^{-4}$	$7,4 . 10^{-4}$	$5 . 10^{-3}$
Sempervivum	$> \frac{1}{800}$	$> 5,1 . 10^{-4}$	$> 7,4 . 10^{-4}$	$> 2,5 . 10^{-3}$
Brassica	$> \frac{1}{800}$	$> 5,1 . 10^{-4}$	$> 7,4 . 10^{-4}$	$1,4 . 10^{-3}$
Rosa	$\frac{1}{800}$	$5,1 . 10^{-4}$	$7,4 . 10^{-4}$	$2,5 . 10^{-3}$

sehr empfindliche *Brassica* hat z. B. eine höhere Zahl als die viel resistentere *Stromanthe.* Man darf also behaupten, dass die Schuld nicht an den *H*-Ionen liegt, sondern dass die undissoziierten Moleküle oder die Anionen giftig wirken.

Die einbasische *Chinasäure* (Konst. $2,77 . 10^{-4}$) gehört wahrscheinlich zu den Säuren, die relativ leicht durchs Plasma permeieren. Es ist also sehr gut denkbar, dass hier dieselben Verhältnisse bestehen wie bei der Milchsäure. Die Zahlen der *H*-Ionenkonzentrationen in Spalte III (Tabelle XXXIV) sind mit ziemlichem Beibehalten der Proportionalität etwas kleiner als die in Kolumne IV.

Tabelle XXXIV. **Chinasäure.**

Objekte.	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-Konz.
Stromanthe	$\frac{1}{200}$	$3,9 . 10^{-3}$	$1,1 . 10^{-3}$	$> 2,5 . 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{25}$	$3,7 . 10^{-2}$	$3,2 . 10^{-3}$	$5 . 10^{-3}$
Sempervivum	$> \frac{1}{100}$	$> 8,5 . 10^{-3}$	$> 1,5 . 10^{-3}$	$> 2,5 . 10^{-3}$
Brassica	$> \frac{1}{400}$	$> 1,8 . 10^{-3}$	$> 7,1 . 10^{-4}$	$1,4 . 10^{-3}$
Rosa	$\frac{1}{100}$	$8,5 . 10^{-3}$	$1,5 . 10^{-3}$	$2,5 . 10^{-3}$

Nur bei *Stromanthe* könnte man sich eine ungünstige Einwirkung der Moleküle oder Anionen denken.

Die gleichfalls einbasische, sehr schwach dissoziierte *Gallussäure* (Konst. $4{,}0 \cdot 10^{-5}$) dürfte auch relativ schnell permeieren. Hier ist bei *Stromanthe* und *Peireskia* ohne Zweifel eine Giftwirkung, wahrscheinlich der undissoziierten Moleküle, zu spüren.

Tabelle XXXV. **Gallussäure.**

Objekte.	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. Molekül-konz.	III Entsprech. *H*-Ionen-konz.	IV Krit. *H*-Ionen-konz.
Allium	$\frac{1}{10}$	$9{,}8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Stromanthe	$\frac{1}{100}$	$9{,}4 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Peireskia	$\frac{1}{25}$	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Sempervivum . . .	$\frac{1}{10}$	$9{,}8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$> 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Brassica	$> \frac{1}{100}$	$> 9{,}4 \cdot 10^{-3}$	$> 6{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$

Bei *Allium*, *Sempervivum* und *Brassica* können dagegen die kritischen Konzentrationen gut durch die *H*-Ionen erklärt werden, die dank der Permeabilität der Säure schon in 4 St. den Höhepunkt ihrer Giftwirkung erreicht haben.

Zusammenfassend kann behauptet werden:

Durch ihre *H*-Ionen wirken die kritischen Lösungen von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, ortho-Phosphorsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure. Eine gleiche Wirkungsweise ist in vielen Fällen auch bei der Oxalsäure und Weinsäure vorhanden. Durch die *H*-Ionen, die dank der Permeabilität der Säure bald das Innere des Plasmas beschädigen können, wirken wahrscheinlich auch die Milchsäure und in einigen Fällen die Chinasäure und die Gallussäure.

Durch die undissoziierten Moleküle resp. durch die Anionen wirken Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, vielleicht auch in einigen Fällen die Oxalsäure, Weinsäure, Chinasäure und Gallussäure.

Von den Basen habe ich nur zwei, nämlich das Kaliumhydroxyd und das Ammoniumhydroxyd, untersucht.

Die Giftigkeit des *Kaliumhydroxyds* ist ausschliesslich der *OH*-Ionenkonzentration zuzuschreiben, da die Verbindung praktisch vollständig dissoziiert ist und dem *K*-Ion keine schädlichen Eigenschaften zukommen. Die Zahlen der folgenden Tabelle XXXVI dürfen also als kritische Konzentrationen des *OH*-Ions gelten.

Tabelle XXXVI. **Kaliumhydroxyd.**

Kritische *OH*-Ionenkonzentrationen bei 4-stündiger Einwirkung der Base in 20 % Rohrzucker.

Objekte.	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. *OH*-Ionenkonz.
Allium	$> \frac{1}{50}$	$> 2 \cdot 10^{-2}$
Brassica	$> \frac{1}{100}$	$> 1 \cdot 10^{-2}$
Tulipa	$\frac{1}{70}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
Hyacinthus	$\frac{1}{70}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
Aerua	$\frac{1}{30}$	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$
Hedera	$\frac{1}{30}$	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$

Das *Ammoniumhydroxyd* stellt eine sehr schwache Base dar (Dissoziationskonstante $1{,}77 \cdot 10^{-5}$). Es erreicht in keinen praktischen Verdünnungen die halbe Dissoziation. Seine kri-

Tabelle XXXVII. **Ammoniumhydroxyd.**

Objekte.	I Krit. Konz. in *GM* pro Ltr.	II Entsprech. *OH*-Ionen-konz.	III Krit. *OH*-Ionen-konz.
Allium	$> \frac{1}{10}$	$> 1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$> 2 \cdot 10^{-2}$
Brassica	$> \frac{1}{5}$	$> 1{,}9 \cdot 10^{-3}$	$> 1 \cdot 10^{-2}$
Tulipa	$> \frac{1}{100}$	$> 2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
Hyacinthus	$\frac{1}{50}$	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
Aerua	$> \frac{1}{100}$	$> 4{,}1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$
Hedera	$> \frac{1}{100}$	$> 4{,}1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$

tischen Konzentrationen können auch, wie Tabelle XXXVII zeigt, nicht auf den *OH*-Ionenkonzentrationen beruhen, sondern müssen in der Giftigkeit der NH_4OH- oder NH_3-Moleküle ihren Grund haben. Irgendeine Parallele zwischen den *OH*-Ionenkonzentrationen bei *KOH* (Spalte III) und NH_4OH (Spalte II) besteht auch nicht. Die für *KOH* am meisten empfindliche *Brassica* zeigt im Gegenteil die grösste Resistenz gegen NH_4OH u. s. w. *KOH* und NH_4OH unterscheiden sich, wie wir später sehen werden, weiter darin, dass jenes schwer, dieses aber sehr leicht durch die Plasmahaut passiert. *KOH* ist in der Hinsicht etwa der *HCl* an die Seite zu stellen.

Die Einwirkung der *OH*-Ionen sowie der *H*-Ionen findet in diesen beiden Fällen gegen die äussere Plasmahaut statt. Soweit dieselben Objekte untersucht worden sind, wird man auch finden, dass die gegen *H*-Ionen empfindlichsten im allgemeinen auch gegenüber den *OH*-Ionen am empfindlichsten sind und umgekehrt, wie Tabelle XXXVIII zeigt.

Tabelle XXXVIII. *Vergleich zwischen H- und OH-Ionenempfindlichkeit.*

Objekte.	I Krit. *H*-Ionenkonz.	II Krit. *OH*-Ionenkonz.
Aerna	$> 1 . 10^{-2}$	$3,3 . 10^{-2}$
Allium	$2,5 . 10^{-3}$	$> 2 . 10^{-2}$
Tulipa	$2 . 10^{-3}$	$1,4 . 10^{-2}$
Hyacinthus	$2,7 . 10^{-3}$	$1,4 . 10^{-2}$
Brassica	$1,4 . 10^{-3}$	$> 1 . 10^{-2}$

Dies deutet auf eine allgemeine grössere oder kleinere Widerstandsfähigkeit der Plasmahäute gegen Ioneneinflüsse von aussen hin. Dass die *OH*-Ionen den *H*-Ionen gegenüber für die meisten Objekte absolut weniger gifig sind, ist eine bekannte Tatsache, die kürzlich wieder von Krizenecky betont wird und auch aus meinen Versuchen aufs deutlichste hervorgeht.

ZWEITER TEIL.

Die Permeabilität der Protoplasten für Säuren und Basen.

Experimentelles.

Versuche mit *Brassica.*

Für die Versuche mit Rotkohl sind folgende Daten von Bedeutung:

Der Farbstoff im Zellsaft der Hypodermiszellen, der als Indikator dient, ist bei neutraler Reaktion blauviolett gefärbt, etwas blauer als die gewöhnliche, natürliche Nuance. Säuren geben Umschlag in rot, Alkalien in blau und grün.

Der Indikator gibt in mikroskopisch wahrnehmbarer Verdünnung noch sichtbaren Umschlag etwa bei der *H*-Ionenkonz. $1 . 10^{-2}$ (entspricht $\frac{1}{1000}$ *GM* HCl[1]) und der *OH*-Ionenkonz. $8{,}6 . 10^{-5}$ (entspricht $\frac{1}{2000}$ *GM* NH_3).

Die Grenzkonzentration, die die Hälfte der Zellen in 4 St. noch aushalten, ist für *H*-Ionen $1{,}41 . 10^{-3}$ (entspricht etwa $\frac{1}{1300}$ *GM* H_2SO_4), für *OH*-Ionen etwa $1{,}3 . 10^{-2}$ (entspricht $\frac{1}{80}$ *GM* KOH).

Wenn man eine Lösung von $\frac{1}{50}$ *GM Schwefelsäure* auf die Rotkrautzellen einwirken lässt, beobachtet man, dass der Zellsaft ziemlich schnell rot wird und beinahe gleichzeitig oder nach kurzer Frist seine Farbe verliert. Die Protoplasten sind von der Säure getötet worden und werden durch den in den Zellen herrschenden Druck gesprengt. Verwendet man aber plasmolysiertes Material, so ändern sich die Verhältnisse. Ich führte gewöhnlich mittels einer 20 %-igen Rohrzuckerlösung eine deutliche Plasmolyse herbei. Wenn dann diese Zellen in eine isotonische Lösung gebracht wurden, die ausser Rohrzucker noch $\frac{1}{50}$ *GM* $H_2 SO_4$ enthielt, so wurde der Inhalt gleichfalls in einigen Minuten rot, diese Farbe blieb aber in den meisten

[1]) Mit $\frac{1}{400}$ *GM* Milchsäure, die einer niedrigeren *H*-Ionenkonz. $(5 . 10^{-4})$ entspricht, erhält man noch Umschlag. Offenbar sind nicht nur die fertig abgespaltenen *H*-Ionen. sondern auch die absolute Menge der abspaltbaren *H* beim Zustandekommen des Umschlages von Bedeutung.

Zellen längere Zeit bestehend, um erst allmählich zu verschwinden. Ein Platzen der Protoplasten trat nicht ein. Wurden nun diese roten Zellen in reine Zuckerlösung überführt, so bekamen sie in 10 Min. ihre natürliche violette Farbe zurück. Enthielt die Zuckerlösung Spuren von NH_3, so trat Blaufärbung schon in 1 Min. ein. Durch Wechseln der sauren, neutralen und basischen Lösungen waren Farbenumschläge in beliebiger Richtung mehrmals zu erzielen, vorausgesetzt dass die Isotonie beibehalten wurde. Trat aber eine nur geringe Verdünnung der Lösung ein, so platzten die Protoplasten sofort, gleichgültig ob sie rot, violett oder blau gefärbt waren. Ausnahmen bildeten oft Protoplasten, die eine längere Zeit, 20 Min. oder mehr, der Säurewirkung ausgesetzt waren. Diese blieben unverändert, auch wenn sie in reines Wasser kamen, wahrscheinlich weil die Plasmahaut für die osmotisch wirksamen Verbindungen, aber noch nicht für den Farbstoff permeabel geworden war. Solche Zellen verloren sehr allmählich ihre rote Farbe. Wird diese aber in violett überführt, diffundiert der Farbstoff viel schneller. Es hat den Anschein, als ob die rote Modifikation schwerer durch die Plasmahaut passierte als die violette. Die weniger intensiv gefärbten Epidermiszellen können noch nach längerer Säurewirkung violett bleiben. Bei Verdünnung platzen sie auch nicht, ihre violette Farbe schwindet aber nach einiger Zeit und zwar viel schneller als die gleichzeitig rot gefärbter, subepidermaler Zellen.

Lässt man die Säure-Zuckerlösung nur kurze Zeit, etwa 5—10 Min., einwirken, so haben nur wenige Zellen die rote Farbe angenommen; die meisten sind noch violett. Ihre Protoplasten nahmen in hypertonischer Lösung unregelmässig eckige Konturen an und schrumpften zusammen. Wurde die Lösung wieder durch Verdünnung hypotonisch gemacht, so dehnten sie sich aus und vergrösserten ihr Volumen, in einzelnen Fällen, bis es, bei starker Plasmolyse, doppelt so gross war wie beim Beginn des Versuches. Schliesslich platzten sie immer, und der violette Zellsaft strömte heraus. Die Zellen waren offenbar beschädigt, trotzdem die Säure noch nicht eingedrungen war. Ihre Plasmahaut besass nicht

mehr ihre Fähigkeit sich bei der Plasmolyse ohne Schrumpfungen einzuengen, konnte aber dank einer beträchtlichen Elastizität ihre Fläche bis zu einer bestimmten Grenze vergrössern. Es sei erwähnt, dass Kontrollzellen, die der Säure nicht ausgesetzt gewesen waren, die Behandlung gut aushielten.

Die Giftwirkung von $\frac{1}{50}$ *GM* H_2SO_4 ist naturgemäss sehr stark. 2 Min. genügen schon, um mehr als 50 % der Zellen nachweissbar zu beschädigen. Nach dieser Zeit hat gewöhnlich noch keine einzige die rote Farbe angenommen. Nach 5—10 Min. sind alle Zellen beschädigt, aber nur etwa 5 % rot. Erst nach 20—30 Min. hat sich alles rotgefärbt. Das Plasma wird also viel früher beschädigt, als die Säure im Zellsaft nachzuweisen ist.

Verwendet man nun statt $\frac{1}{50}$ *GM* H_2SO_4 mehr verdünnte Lösungen, so erhalten wir bei $\frac{1}{100}$ *GM* noch etwa dasselbe Ergebnis wie oben. Grössere Verdünnungen verursachen wie zu erwarten den Tod immer später, bis dieser bei $\frac{1}{1600}$ *GM* nicht einmal nach 12 St. eintritt. Der Umschlag im Zellsaft verzögert sich auch bis zu einem gewissen Grade, bei weitem aber nicht in demselben Masse wie das Ableben des Plasmas. $\frac{1}{1400}$ *GM* H_2SO_4 wirkt z. B. in folgender Weise:

Nach	¼	St.	alle Zellen violett, lebend,
»	½	»	» » » »
»	¾	»	» » » »
»	1	»	» » » »
»	2	»	25 % rot, tot[1]); 75 % rotviolett, meist lebend,
»	3	»	95 % rot oder entfärbt, tot; 5 % rotviolett einige lebend,
»	4	»	alle Zellen rot oder entfärbt, tot.

---

[1]) Im folgenden werden die Zellen kurz als tot bezeichnet, wenn ihre Protoplasten bei der Verdünnung der Zuckerlösung platzten. Dies schliesst nicht aus, dass sie, wenn sie aus der Säure genommen wurden, nur beschädigt waren.

Wir finden hier nach 1 St. noch keine Einwirkung der Säure. Nach 2 St. sind zwar einige Zellen tot, die meisten aber am Leben und zeigen trotzdem, was besonders wichtig ist, durch die Farbe ihres Zellsaftes an, dass die Säure eingedrungen ist. *Der Umschlag tritt bedeutend früher als der Tod ein.* Der Farbenton in den lebenden Zellen ist nicht der gewöhnliche rote wie er in toten Zellen auftritt und noch mit $\frac{1}{1400}$ GM H_2SO_4 ziemlich gut in vitro zu erzielen ist, sondern ein, doch sicher wahrnembarer, rotvioletter. Die Säurekonzentration ausserhalb und innerhalb der Zellen kann also schwerlich die gleiche sein. Sie ist im Zellsaft wahrscheinlich geringer und kann, wenn eine Schätzung nach dem Farbenton zulässig ist, zu etwa $\frac{1}{1800}$ GM bestimmt werden, während die umgebende Lösung ja $\frac{1}{1400}$ GM enthielt. Bei dieser Verdünnung war es also möglich ein, wenn auch bei weitem kein glattes Eindringen der Schwefelsäure durch lebendes Plasma zu konstatieren. Die Farbenreaktion war reversibel. Nach 3 St. in reiner Zuckerlösung war die normale violette Farbe wiederhergestellt, sei es durch Diffusion, sei es durch Neutralisation der Säure [1]).

Von noch grösseren Verdünnungen gibt $\frac{1}{1600}$ GM nach 2, 3 und 4 St. Zellen, die lebend und rotviolett sind, ebenso $\frac{1}{1800}$ GM von der 2. St. an und noch nach 12 St., wenn auch der Umschlag im letzten Falle etwas unsicher ist, weil der Indikator zu versagen beginnt. Es sei noch erwähnt, dass auch mit $\frac{1}{10000}$ GM einige lebende rotviolette Zellen nach 2-stündiger Einwirkung gefunden wurden. Schon nach 3 St. war aber alles tot.

Die bis jetzt angeführten Versuche beleuchten, wie wichtig es ist, Säurelösungen mit relativ kleinen Konzentrationsintervallen verschieden lange Zeit in einer Folge auf die Zellen einwirken zu lassen. Es wurde also folgende Versuchsserie unternommen. 20 %ige Rohrzuckerlösungen wurden

---

[1]) Für den Vergleich ist es wichtig, dass die Beobachtungen bei derselben Lichtquelle stattfinden.. Die Farbenangaben beziehen sich meist auf Tageslicht. Gaslicht verschiebt die Nuance etwas, elektrisches noch mehr nach rot. Ebenso empfiehlt es sich einen natürlich gefärbten Schnitt gleichzeitig mit den Versuchsschnitten unter dem Mikroskop zu beobachten.

hergestellt, die $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{400}$, $\frac{1}{600}$, $\frac{1}{800}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{1200}$, $\frac{1}{1400}$, $\frac{1}{1600}$, $\frac{1}{1800}$ und $\frac{1}{2000}$ *GM* H_2SO_4 enthielten. In eine jede dieser Lösungen kamen jeweilen nach 1 Min. je 20 plasmolysierte Schnitte. Nach verschiedenen Zeiten (5, 10, 15, 30, 45 Min., 1, 1 ½, 2, 3, 4 und 5 St.) wurden je 2 Schnitte aus jeder Lösung (nach kurzer Zeit jedoch nur aus den konzentriertesten) herausgenommen und auf ihre Farbe und Lebendigkeit geprüft. Die Ergebnisse gebe ich am besten in Tabellenform wieder. *R* dedeutet, dass in 50 % oder mehr Zellen Umschlag zu beobachten war; *T*, dass 50 % oder mehr tot waren. Ein — gibt an, dass in den meisten Zellen die Farbe oder die Vitalität unverändert war, — — dass die meisten Zellen in beiderlei Hinsicht normal waren.

Tabelle XXXIX. **Schwefelsäure.** *Brassica.*

Zeit	Konz. in *GM* pro Ltr.									
	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{600}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1200}$	$\frac{1}{1400}$	$\frac{1}{1600}$	$\frac{1}{1800}$	$\frac{1}{2000}$
5 Min. . . .	— T	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
10 » . . .	— T	— T	— T	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
15 » . . .	? T	— T	— T	— T	— —	— —	— —	— —	— —	— —
30 » . . .	R T	— T	— T	— T	— —	— —	— —	— —	— —	— —
45 » . . .	R T	— T	— T	— T	— —	— —	— —	— —	— —	— —
1 St.	R T	R T	— T	— T	— T	— —	— —	— —	— —	— —
1½ »	R T	R T	R T	R T	R T	— —	— —	— —	— —	— —
2 »	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —
3 »	R T	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —
4 »	R T	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	R —	— —
5 »	R T	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	R —	R?—

Man sieht also, dass erst nach 2 St. und zwar in den Lösungen $\frac{1}{1200}$ und $\frac{1}{1400}$ *GM* Zellen in grösserer Anzahl zu finden waren, die lebend den Farbenumschlag gegeben hatten, also vom Eindringen der Schwefelsäure Zeugnis ablegen konnten [1]).

[1]) Leider bemerkte ich erst sehr spät, dass die Empfindlichkeit meiner Augen für rot etwas unter der gewöhnlichen liegt. Es ist deshalb möglich,

Verwendet man statt Schwefelsäure *Salzsäure*, so ändert sich nichts Prinzipielles. Bei der Einwirkung grösserer Konzentrationen z. B. $\frac{1}{50}$ *GM* findet bald ein guter Umschlag in rot statt, eine bleibende rote Farbe ist aber auch bei plasmolysiertem Material nicht ganz so häufig. Der Übergang von violett in rot ist von einer Kontraktion des Protoplasten begleitet, die mit H_2SO_4 nicht so deutlich zu sehen war. Bei dieser Kontraktion geht ein beträchtlicher Teil der Zellen verloren und entfärbt sich, wahrscheinlich weil ein Riss in der Plasmahaut entsteht. Ist die Kontraktion, die bisweilen sogar bis zu einer Schrumpfung führen kann, glücklich vorüber, so behalten die Zellen dann ihre rote Farbe lange. Schliesslich sieht es aus, als ob die Protoplasten sich wieder ein bisschen ausdehnten, und darauf verlieren sie gewöhnlich schnell ihre Farbe, ohne zu platzen.

Bei Verwendung von höheren Konzentrationen *HCl*, z. B. $\frac{1}{50}$ *GM*, werden die Zellen ebenfalls früher getötet als ein Umschlag zu beobachten ist. Mit zunehmender Verdünnung nimmt auch für Salzsäure die zum Töten erforderliche Zeit zu, während der Zeitpunkt des eintretenden Umschlages weniger beeinflusst wird. Ein Vergleich zwischen den mit $\frac{1}{50}$ und $\frac{1}{100}$ *GM* erhaltenen Ergebnissen zeigt dies schon deutlich:

		Es gaben Umschlag		Es waren tot	
		mit $\frac{1}{50}$ *GM*	mit $\frac{1}{100}$ *GM*	mit $\frac{1}{50}$ *GM*	mit $\frac{1}{100}$ *GM*
Nach	2 Min.	0 %	0 %	60 %	20 %
»	5 »	1 %	0 %	80 %	40 %
»	10 »	10 %	10 %	99 %	50 %
»	15 »	25 %	40 %	100 %	90 %
»	20 »	75 %	80 %	100 %	100 %
»	25 »	90 %	95 %	100 %	100 %
»	30 »	100 %	100 %	100 %	100 %

Obwohl diese Prozentzahlen nicht auf genauen Zählungen, sondern nur auf Schätzungen fussen, leidet es doch

dass andere Beobachter etwas früher, resp. bei etwas grösseren Verdünnungen den nur allmählich auftretenden Umschlag hätten wahrnehmen können. Abweichungen, die die Ergebnisse in nennenswerter Art änderten, sind jedoch ausgeschlossen.

keinen Zweifel, dass der Umschlag mit $\frac{1}{50}$ *GM* und der mit $\frac{1}{100}$ *GM* gleichen Schritt halten. Dagegen ist dies mit dem Tod nicht der Fall, der bei $\frac{1}{50}$ *GM* bedeutend früher als bei $\frac{1}{100}$ *GM* eintritt. Mit $\frac{1}{50}$ *GM* waren 80—90 % der Zellen, die noch keinen Umschlag gegeben hatten, schon tot, mit $\frac{1}{100}$ *GM* nur 40—50 %.

Die Ergebnisse bei weiterer Verdünnung sind auch ganz analog denen mit H_2SO_4. Etwa bei $\frac{1}{400}$ *GM* treten Umschlag und Tod ungefähr gleichzeitig ein. Bei $\frac{1}{500}$, $\frac{1}{600}$, $\frac{1}{700}$, und $\frac{1}{800}$ *GM* findet man von einem gewissen Zeitpunkt an Zellen, die einen rotvioletten Zellsaft haben und dabei am Leben sind. Bei $\frac{1}{900}$ und $\frac{1}{1000}$ *GM* ist dieser rotviolette Ton kaum mehr von dem neutralen, violetten zu unterscheiden. Auch die Salzsäure kann also durch lebendes Plasma passieren.

Mit *Phosphorsäure* wurden nur wenige Versuche gemacht. Es wurde festgestellt, dass diese Säure einen guten Umschlag im Zellsaft verursachen kann. Mit $\frac{1}{50}$ *GM* dauert es aber ziemlich lange, ehe die Zellen sich rot färben. Oft sind noch nach 15 Min. kaum solche zu sehen. Zwischen 20 Min. und 1 St. färben sich die meisten Zellen, beginnen aber sehr bald nach dem Umschlag, bisweilen sofort, ihre Farbe abzugeben, ohne dass irgendwelche Risse in der Plasmahaut zustande kommen. Es hat den Anschein, als ob der Unterschied zwischen der Permeabilität der Phosphorsäure und der des Farbstoffs nur ein geringer ist. Einige Versuche deuten darauf hin, dass kleinere Konzentrationen der Säure leichter eindringen.

$\frac{1}{400}$ *GM* färbt sicher den Zellsaft noch rot, $\frac{1}{800}$ *GM* aber nicht mehr. Wenigstens höhere Konzentrationen, $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{100}$ *GM* führen den Tod bedeutend vor dem Umschlag herbei. Unter Zellen, die 4 St. in $\frac{1}{400}$ *GM* H_3PO_4 gelegen hatten und rötlich gefärbt waren, fanden sich einige lebende. Es sieht also aus, als ob die Phosphorsäure auch durch lebendes Plasma permeieren könnte.

Mit *Ameisensäure* bekommt man wohl in den höheren Konzentrationen Umschlag. Dieser scheint aber bei Verdünnung sehr früh aufzuhören, und zwar eigentümlicherweise viel früher als der Dissoziatiensgrad der Ameisensäure

erwarten lässt. Bei niederen Konzentrationen als $\frac{1}{100}$ *GM* ist kaum von einem wahrnehmbaren Umschlag die Rede. Die Ergebnisse einer gleichen Serie wie mit H_2SO_4 (S. 53) sind in folgender Tabelle gegeben. Die Bezeichungen sind die früheren, nur bedeutet (*R*), dass die Zellen sich solange sie noch violett waren entfärbt hatten [1]).

Tabelle XL. **Ameisensäure.** *Brassica.*

Zeit	Konz. in *GM* pro Ltr.								
	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{600}$	$\frac{1}{700}$	$\frac{1}{800}$
10 Min.	R T	R? —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
20 »	R T	R? —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
30 »	R T	R T	— T	— T	— —	— —	— —	— —	— —
1 St.	R T	R T	— T	— T	— T	— T	— —	— —	— —
2 »	R T	R T	(R) T	— T	— T	— T	— T	— T	— —
3 »	R T	R T	(R) T	— T	— T	— T	— T	— T	— —
4 »	R T	R T	(R) T	(R) T	— T	— T	— T	— T	— —
5 »	R T	R T	(R) T	(R) T	— T	— T	— T	— T	— —

Weil nun der Umschlag mit Ameisensäure sehr schlecht ausfällt, sind einige Beobachtungen nach kurzer Zeit nicht sicher. Aus der Tabelle geht jedoch deutlich hervor, dass die Zellen sehr bald, wenigstens nach 30 Min., Umschlag gegeben hatten in Lösungen, wo überhaupt ein Umschlag zu erzielen war. Die tötende Wirkung der Säure erreicht auch ziemlich bald ihren Höhepunkt, d. h. nach 2 St. wirken die Konzentrationen, die überhaupt schaden können, schon tötlich. $\frac{1}{700}$ *GM* tötet, $\frac{1}{800}$ *GM* aber nicht, gleichgültig ob die Säure 2 oder 5 St. eingewirkt hat. Infolge des schlechten Umschlages und der schnell tötenden Wirkung der Ameisensäure hat ein Eindringen in lebende Zellen bei direkter Beobachtung nicht sicher konstatiert werden können.

---

[1]) Natürlich sind auch die mit *R* bezeichneten Schnitte oft am Ende der Versuche entfärbt; sie hatten aber vor der Entfärbung Umschlag in rot gegeben.

Essigsäure gibt in keiner Konzentration, weder in den Zellen, noch in vitro mikroskopisch wahrnehmbare Umschläge. Höhere Konzentrationen liessen den Zellsaft einstweilen unverändert violett, um ihn später allmählich zu entfärben. Verdünnungen unter $\frac{1}{300}$ *GM* waren wenigstens in 4 St. ohne jede Wirkung. Ob die Essigsäure eindringt oder nicht, konnte also auf diesem Wege nicht untersucht werden.

Milchsäure gibt einen guten Umschlag, der noch bei $\frac{1}{400}$ *GM* in dem Zellsaft zu spüren ist. Es gelang mit dieser Säure am besten ein Eindringen in lebende Zellen nachzuweisen. Die Tabelle XLI, die in gleicher Weise wie die früheren aufgestellt und zustande gekommen ist, mag selbst sprechen

Tabelle XLI. **Milchsäure.** *Brassica.*

Zeit	Konz. in *GM* pro Ltr.									
	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{600}$	$\frac{1}{700}$
10 Min. . . .	R T	R —	R —	R —	R? —	— —	— —	— —	— —	— —
20 » . . .	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —	— —	— —
30 » . . .	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —	— —
1 St.	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —
2 »	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —
3 »	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —
4 »	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —
5 »	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —

Schon nach 10 Min. kann man in vielen Lösungen die Zellen sich schwach rot färben sehen, und wenigstens nach 1 St. geben alle Konzentrationen Umschlag, die überhaupt dazu im Stande sind. Die Abtötung durch schädliche Konzentrationen geht ebenfalls schnell vor sich, so dass nach 1 St. keine weiteren Schnitte getötet werden. Nach Verlauf dieser Zeit muss man also immer rotviolette und lebende

Zellen bekommen, wenn $\frac{1}{300}$ oder $\frac{1}{400}$ *GM* Milchsäure verwendet werden.

Auch *Oxalsäure* gibt einen sehr guten Umschlag. Diese Säure verhält sich in mancher Beziehung wie die Schwefelsäure, mit der sie an Giftigkeit wetteifert. Mit $\frac{1}{50}$ *GM* Oxalsäure tritt Rötung sehr schnell ein, so dass schon nach 10 Min. sämtliche Zellen gewöhnlich Umschlag zeigten. Plasmolysierte Zellen behielten ihre rote Farbe auch gut. Das Plasma wird aber viel früher getötet, als der Farbenumschlag eintritt. Nach 2 Min. waren in einem Falle nur sehr wenige Zellen rot, aber schon etwa 95 % getötet.

Eine Serie wurde auch hier mit verschiedenen Konzentrationen und Zeiten ausgeführt.

Tabelle XLII. **Oxalsäure.** *Brassica.*

Zeit	Konz. in *GM* pro Ltr.									
	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{4}{600}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1200}$	$\frac{1}{1400}$	$\frac{1}{1600}$	$\frac{1}{1800}$	$\frac{1}{2000}$
30 Min. . . .	R T	— T	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
1 St.	R T	— T	— T	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
2 »	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —	— —	— —
3 »	R T	R T	R T	R T	R —	R —	R —	— —	— —	— —
4 »	R T	R T	R T	R T	R —	R —	R —	— —	— —	— —
5 »	R T	R T	R T	R T	R —	R —	R —	R —	— ? —	— —

Währenddem die Tötlichkeit schon nach 3 St. bei $\frac{1}{800}$ *GM*[1]) ihren Höhepunkt zu erreichen scheint, tritt der Umschlag mit der Zeit in immer mehr verdünnten Lösungen auf. Viel unter, $\frac{1}{1600}$ *GM* kann die Säure sicher nicht Rotviolettfärbung verursachen. Nach 3-stündiger Einwirkung von $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{1200}$ oder $\frac{1}{1400}$ *GM* Oxalsäure konnte man also das Eindringen der Säure durch lebendes Plasma gut wahrnehmen.

Weinsäure gibt gleichfalls gute Umschläge, tötet aber in höheren Konzentrationen das Plasma, während der Zell-

[1]) Es sei erwähnt, dass bei anderen Versuchen noch kleinere Konzentrationen tötlich wirkten.

saft noch violett bleibt. Mit $\frac{1}{800}$ *GM* Weinsäure wurden nach 4 St. Zellen gefunden, die rotviolett und lebend waren.

Mit *Zitronensäure* schlägt die Farbe gut um. Höhere Konzentrationen dringen, wie es bei der Phosphorsäure der Fall war, verspätet ein, und die Zellen verlieren gewöhnlich bald darauf ihre rote Farbe. Die Zellen werden etwas vor dem Umschlage getötet. Mit $\frac{1}{5}$ *GM* Zitronensäure waren einmal nach 5 Min. alle Zellen violett, aber 25 % tot, nach 15 Min. kaum 50 % rot oder entfärbt, aber alle tot. Bei einer Verdünnung von $\frac{1}{300}-\frac{1}{500}$ *GM*, also der Konzentration, bei der die Säure in 4-stündiger Einwirkung eben unschädlich geworden ist, wird der Umschlag schon etwas unsicher. Eine Serie wie früher gab folgende Ergebnisse.

Tabelle XLIII. **Zitronensäure.** *Brassica.*

Zeit	Konz. in *GM* pro Ltr.									
	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{600}$	$\frac{1}{700}$
15 Min. . . .	R T	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
30 » . . .	R T	R T	R T	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
45 » . . .	R T	R T	R T	R —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
1 St. . . .	R T	R T	R T	R T	— —	— —	— —	— —	— —	— —
1½ » . . .	R T	R T	R T	R T	— —	— —	— —	— —	— —	— —
2 » . . .	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —	— —
3 » . . .	R T	R T	R T	R T	R T	R —	— —	— —	— —	— —
4 » . . .	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	— —	— —	— —
5 » . . .	R T	R T	R T	R T	R T	R —	R —	R —	R? —	— —

Es kommen hier, abgesehen von den viel höheren Konzentrationen, im grossen ganzen dieselben Verhältnisse wie bei der Oxalsäure zutage. Nach 3 St. scheint die Tötung aufgehört zu haben [1]). Dagegen schreitet der Umschlag mit

[1]) Wenn die Schnitte längere Zeit in noch mehr verdünnten Lösungen als $\frac{1}{200}$ *GM* bleiben, platzen die Protoplasten wohl beim Deplasmalyseversuch. Es ist aber nicht einzusehen, ob dies wirklich auf eine Beschädigung durch die Säure oder auf eine mehr oder weniger normale Membranbildung (Küster, 1910) zurückzuführen ist.

der Zeit in den immer mehr verdünnten Lösungen bis zum völligen Versagen des Indikators vorwärts. Nach 4 St. ist in den Lösungen $\frac{1}{300}$ oder $\frac{1}{400}$ *GM* Umschlag in rotviolett bei lebenden Zellen zu sehen.

Das Verhalten der *Äpfelsäure* unterscheidet sich nur wenig von dem der Zitronensäure. Höhere Konzentrationen z. B. $\frac{1}{5}$ *GM* töten vor dem Umschlag. Lebende Zellen, die Umschlag gegeben hätten, sind bei den ziemlich oberflächlichen Versuchen nicht beobachtet worden.

Benzoesäure und *Salicylsäure* geben keine sicheren Umschläge, es sei denn in Zellen, in denen die Konzentration des Farbstoffs durch Diffusion herabgesetzt ist. Jedenfalls werden die Zellen im violetten Stadium getötet.

Mit *Chinasäure* in höheren Konzentrationen bekommt man Umschlag. $\frac{1}{200}$ *GM* gab nach 4 St. Zellen, die rotviolett gefärbt und lebend waren.

Gallussäure gibt nur in höheren Konzentrationen gut wahrnehmbaren Umschlag. Schon bei $\frac{1}{100}$ *GM* versagt der Indikator. Mit $\frac{1}{50}$ *GM* erhielt man jedoch einige Zellen, die etwas rotviolett gefärbt und lebend waren.

Es wurde noch eine Versuchsserie angestellt, wo statt verschiedener Konzentrationen einer und derselben Säure verschiedene Säuren zur Verwendung kamen. Eine jede Säure war in zwei Konzentrationen vorhanden, und zwar waren diese so gewählt, dass die höhere etwas über die kritische Konzentration für 4 St. lag, die niedrigere etwas unter derselben. Ich lasse die Tabelle folgen, worin *R* wie gewöhnlich angibt, dass 50 % oder mehr der Zellen wahrnehmbaren Umschlag zeigten, *T* dass 50 % oder mehr bei der Deplasmolyse starben, was auf eine Beschädigung durch die Säure deutet.

Es fällt in der Tabelle XLIV sofort auf, dass die Milchsäure in beiden Verdünnungen schon nach 30 Min. Umschlag gab, während die höhere Konzentration schon nach 1 St. tötlich wirkte, die niedrigere aber gar nicht. Die Schwefelsäure, Oxalsäure und Zitronensäure zeigen wiederum darin Übereinstimmung, dass erst mit der Zeit auch in der mehr verdünnten, unschädlichen Lösung Umschlag auftritt.

Tabelle XLIV. **Verschiedene Säuren.** *Brassica.*

Zeit	H_2SO_4		Milchs.		Oxals.		Zitronens.	
	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1600}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{800}$	$\frac{1}{1400}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{400}$
30 Min.	— T	— —	R —	R —	— —	— —	— —	— —
1 St.	— T	— —	R T	R —	— —	— —	R? T	— —
2 »	R T	— —	R T	R —	R T	— —	R T	R?—
3 »	R T	R —	R T	R —	R T	R —	R T	R?—
4 »	R T	R —	R T	R —	R T	R —	R T	R —
5 »	R T	R T	R T	R —	R T	R —	R T	R —

Es erübrigt noch, die wenigen Versuche zu erwähnen die mit Alkalien ausgeführt wurden.

$\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ *GM* NH_3 schadet den *Brassica*-Zellen in 4 St. im allgemeinen nicht, gibt aber in c:ca 5 Min. eine blaue, später blaugrün werdende Farbe. Diese geht nach etwa 1 stündigem Liegen im Wasser, vielleicht schon früher, wieder in violett zurück. Kleinere Konzentrationen geben blaue Töne, $\frac{1}{1600}$ *GM* blauviolette, bis der Umschlag bei etwa $\frac{1}{2000}$ *GM* nicht mehr ganz gut wahrzunehmen ist. Das Eindringen des NH_3 durch lebendes Plasma ist also leicht nachzuweisen.

Für *KOH* ist die kritische Konzentration bei 4 stündiger Einwirkung nicht ganz sicher bestimmt worden, da die Versuche nicht recht übereinstimmende Ergebnisse lieferten. Sie dürfte aber etwas über $\frac{1}{100}$ *GM* liegen. Diese Verdünnung gibt nach 15—30 Min. eine blaue bis blauviolette Farbe, die trotz des ziemlich hohen *OH*-Ionengehalts der Lösung ($1 . 10^{-2}$) sich auch nach 4 St. nicht in grün verwandelt hat. Wenn man die äusserst grosse Empfindlichkeit des Rotkohlfarbstoffes für Basen bedenkt, (Umschlag hört etwa bei der *OH*-Ionenkonz. $8{,}6 . 10^{-5}$ auf) so kann die Permeabilität des *KOH* durch unbeschädigtes Plasma nur eine sehr geringe sein.

Versuche mit Coccocypselum.

Der Zellsaft in den grossen Epidermiszellen der reifen Früchte ist schön blau gefärbt. Blau ist die neutrale Farbe. Bei Einwirkung von Säuren entstehen nach einander folgende Nuancen: violett, dunkel karminrot und hellrot. Verdünnte Alkalien z. B. $\frac{1}{50}$ *GM* NH_3 ändern die blaue Farbe nicht. $\frac{1}{10}$ *GM* gibt einen blaugrünen Ton. Der Indikator ist in der in den Zellen vorkommenden Konzentration nicht sehr empfindlich. Schon bei $\frac{1}{200}$ *GM* HCl (H-Ionenkonz. $5{,}10^{-3}$) wird der Umschlag unsicher.

In derselben Verdünnung liegt die Grenze, wo die Säure bei 4 stündiger Einwirkung unschädlich zu werden beginnt.

Behandelt man in 20 % Rohrsuckerlösung plasmolysierte Zellen mit $\frac{1}{25}$ oder $\frac{1}{50}$ *GM* H_2SO_4, so färben sie sich allmählich rot und behalten dann diese Farbe gut. Nach etwa ½ St. sind gewöhnlich sämtliche Zellen eines Schnittes rot. Nur sehr wenige sind verunglückt und entfärbt. In reine Zuckerlösung gebracht, werden die roten Zellen wieder blau. Diese Protoplasten können ebensowenig wie die roten eine normale Deplasmolyse durchmachen, sind also als tot oder beschädigt anzusehen. Sie zeigen nach aussen unebene Konturen, so wie gewöhnlich totes und koaguliertes Plasma. Wird die Zuckerlösung etwas konzentriert, so können die Protoplasten eckige Formen annehmen. Bei Verdünnung platzen sie gewöhnlich. Wird die Verdünnung aber sehr vorsichtig, z. B. mittels einer 5 oder 10 %-igen Zuckerlösung zustande gebracht, so kann man oft Folgendes beobachten: Aus dem Protoplasten tritt an einer bestimmten Stelle eine kleine von blauem Zellsaft gefüllte Blase hervor. Ihre Wand ist sehr dünn und erscheint nur als eine runde, vollkommen glatte Kontur. Die Blase wächst bei weiterer vorsichtiger Verdünnung und kann unter Umständen das gleiche Volumen erreichen wie der ursprüngliche Protoplast. Wird die Lösung durch Abdampfung langsam konzentriert, so kontrahiert sich die Blase wieder faltenlos und kann sich sogar gänzlich in den alten Protoplasten zurückziehen. Die Stelle, wo sie ausgetreten war und bei nochmaliger Verdünnung wieder

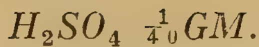
austritt, ist oft als ein Loch im koagulierten Plasma zu erkennen.

Wie man sieht, liefert dies Verfahren ganz ähnliche Bilder wie de Vries in seinen Untersuchungen über die Vakuolenwand bekam. Es leidet wohl auch keinen Zweifel, dass die Haut der Blase bei meinen Versuchen die Vakuolenwand der Zelle war. Ob diese trotz der intensiven Säurewirkung noch lebend und also wirklich wachstumsfähig ist, oder ob sie nur eine grosse Elastizität beibehalten hat, ist sicher unmöglich zu entscheiden. Mit H_2SO_4 ($\frac{1}{25}$-$\frac{1}{50}$ *GM*) tritt die Erscheinung am besten hervor. Benutzt man dieselben Konzentrationen *HCl* oder H_3PO_4, so behält das äussere Plasma eine gewisse Elastizität bei und dehnt sich etwas aus. Schliesslich kann man auch hier die freie Vakuolenhaut als eine Ausbuchtung des Protoplasten herauswachsen sehen. Es sei sofort erwähnt, dass dies Verhalten der Vakuolenhaut, wie auch de Vries' Versuche zeigen, nichts für die *Coccocypselum*-Zellen Eigentümliches ist. Ähnliches habe ich bei den roten Epidermiszellen der Rotzwiebel, sowie bei den Epidermiszellen der Blattunterseite von *Stromanthe sanguinea* und *Cyclamen* beobachtet.

Ein Vergleich zwischen den Wirkungen von gleich starken Lösungen Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure liefert folgende Serie, in der eine grössere Menge in 20 % Rohrzuckerlösung plasmolysierter Schnitte gleichzeitig in die genau isotonische Säure-Zuckerlösung kamen und dann zwei und zwei nach verschiedener Zeit untersucht wurden.

HCl $\frac{1}{40}$ *GM.*

Nach	2 Min.	Alle Zellen blau,	50 % tot
»	5 »	» » »	70 % »
»	10 »	» » »	90 % »
»	15 »	» » »	95 % »
»	20 »	die meisten Zellen blauviol., ein paar rot	95 % »
»	25 »	» » » violett » » »	99 % »
»	30 »	» » » » » » »	alle »
»	35 »	alle Zellen rotviolett,	» »



H_2SO_4 $\frac{1}{40}$ GM.

Nach	2 Min.	Alle Zellen blau	alle tot
»	5 »	die meisten Zellen blau, ein paar rot	» »
»	10 »	» » » » 10 % »	» »
»	15 »	50 % der Zellen violett, 50 % »	» »
»	20 »	20 % » » » 80 % »	» »
»	25 »	alle Zellen rot	» »
»	30 »	» » »	» »



H_3PO_4 $\frac{1}{40}$ GM.

Nach	2 Min.	Alle Zellen blau,	10 % tot.
»	5 »	» » »	30 % »
»	10 »	» » »	70 % »
»	15 »	» » »	90 % »
»	20 »	die meisten Zellen blau, einige rotviolett, sich entfärbend,	95 % »
»	25 »	die meisten Zellen blau, einige rotviolett oder entfärbt,	95 % »
»	30 »	die meisten Zellen blau, einige rotviolett oder entfärbt,	98 % »
»	35 »	die meisten Zellen blau, einige rotviolett, viele entfärbt,	alle »

Die plasmolysierten Zellen der den Säuren nicht ausgesetzten Kontrollschnitte waren lebend.

Gemeinsam für alle drei Säuren ist, dass sie in der verwendeten Konzentration die *Coccocypselum*-Zellen viel früher töten, als der Umschlag eintritt. Die Schwefelsäure wirkt dank ihrer grösseren *H*-Ionenkonzentration am kräftigsten. Schon nach 2 Min. sind alle Zellen tot, obwohl noch sämtliche blau. Dann kommt ein scharfer Umschlag in immer zahlreicheren Zellen zustande. Der Zellsaft hält sich sehr lange, in vielen Zellen sogar 12 St. rot. Langsamer wirkt die Salzsäure. Noch nach 20 Min. kann es einige überlebende Zellen geben, und die Farbe des Zellsaftes bleibt lange blau, um dann einen rotvioletten Ton anzunehmen. Die Zellen behalten ihre Farbe gut. Nicht viel langsamer tötet die

Phosphorsäure die Zellen. Ein Unterschied besteht aber darin, dass der Umschlag in rotviolett sehr zögernd eintritt und dass die Farbe sich nicht hält. Bald nach der Rotfärbung beginnt der Farbstoff durch das Plasma zu diosmieren, so dass die Zellen farblos werden. Wir haben also hier dieselbe Erscheinung wie bei *Brassica*.

Bei Verwendung grösserer Verdünnungen der Mineralsäuren gelang es nie ein Eindringen durch unbeschädigtes Plasma zu konstatieren. Hieran ist ohne Zweifel die zu bald abnehmende Empfindlichkeit des Indikators schuld. Das Plasma leistet offenbar grossen Widerstand gegen die Diosmose der Säure. So waren die *Coccocypselum*-Zellen nach 1 St. in $\frac{1}{100}$ *GM HCl*, die noch Umschlag geben kann, fast sämtlich unverändert blau, ja noch nach 3 St. gab es in einem Falle 25 % blaue Zellen.

Ebensowenig gelang es mit irgendeiner organischen Säure ein Eindringen durch lebendes Plasma zu konstatieren. Die Essigsäure ist ja schon wegen ihrer Unfähigkeit Umschlag zu verursachen ausgeschlossen. Milchsäure wurde leider nicht versucht. Die Oxalsäure gibt wenigstens bei $\frac{1}{250}$ *GM* noch gute Reaktion, tötet aber die Zellen vor dem Eindringen. ½ *GM* Zitronensäure und Äpfelsäure töten schon in 5 Min., wobei so gut wie alle Zellen blau bleiben. Erst nach etwa ½ St. sind die meisten Zellen violett bis rotviolett. Im Plasma sind zahlreiche kleine Vakuolen zu sehen. Waren die Zellen vor dem Versuche nicht plasmolysiert, so werden sie es durch die Einwirkung von ½ *GM* Zitronensäure, bleiben aber trotzdem lange nachher blau, um erst später, wo sie sicher tot sind, rotviolett zu werden.

Weinsäure und Zitronensäure geben noch bei $\frac{1}{50}$ *GM* Umschlag in violett bis rotviolett, Äpfelsäure und Chinasäure gegen $\frac{1}{25}$ *GM*. Mit Benzoesäure, Salicylsäure und Gallussäure sind keine sicheren Farbenveränderungen beobachtet worden.

Versuche mit Allium.

Die Zellen der morphologischen Unterseite der Zwiebelblätter besitzen einen dunkel violettrot gefärbten Zellsaft.

Violettrot-violett ist die neutrale Farbe. Trotzdem geben Säuren einen sehr deutlichen Umschlag in lebhaftes Rot. Alkalien ändern die Farbe in grangrün, bei stärkerer Einwirkung in braun oder gelbbraun. Tote, aber noch normal gefärbte Zellen geben deutlichen Umschlag noch mit $\frac{1}{400}$ *GM* H_2SO_4, unsicheren mit $\frac{1}{800}$ *GM*. $\frac{1}{1600}$ *GM* NH_3 gibt noch einen sichtbaren Umschlag in dunkelviolett.

Bei 4-stündigem Einwirken vertragen die Zellen etwa $\frac{1}{400}$ *GM HCl* (*H*-Ionenkonz. $2{,}5 \cdot 10^{-3}$) und etwas mehr als $\frac{1}{50}$ *GM KOH* (*OH*-Ionenkonz. $> 2 \cdot 10^{-2}$).

$\frac{1}{50}$ *GM* H_2SO_4 macht den Zellsaft der meisten Zellen in 10 Min. rot. Verwendet man plasmolysiertes Material, so hält sich die Farbe gut und geht allmählich in violettrot zurück, wenn die Schnitte in eine säurefreie, isotonische Lösung gebracht werden. Bei Deplasmolyseversuchen zeigen die Zellen sich als beschädigt. Die meisten Protoplasten platzen, aber sehr häufig findet man solche, die in unverändertem, plasmolysiertem Zustande verharren. Die Plasmahaut ist offenbar durchlässig für die osmotisch wichtigen Stoffe geworden, wodurch die Plasmolyse fixiert worden ist. Auch die Protoplasten, die noch violettrot geblieben sind, sind von der Säure beschädigt worden und platzen bei Verdünnung. Fixierte Plasmolyse kommt bei unverändert violettroten Zellen sehr selten vor. Nach 3 Min. in $\frac{1}{50}$ *GM* H_2SO_4 sind die meisten Zellen noch violettrot, nichtsdestoweniger aber schon beschädigt oder tot. Weniger energisch, aber in gleicher Weise wirken $\frac{1}{50}$ *GM HCl* und H_3PO_4, diese etwas langsamer als jene.

Bei Einwirkung grösserer Verdünnungen als $\frac{1}{200}$ *GM HCl* und $\frac{1}{400}$ *GM* H_2SO_4 bekommt man wenigstens in 4 St. keine roten Zellen mehr. Es hat den Anschein, als ob diese Tatsache darauf beruhe, dass geringere Konzentrationen nicht solche Deformationen im Plasma hervorrufen können, dass ein Eindringen nachweisbarer Mengen der Säure ermöglicht wird. Auch liegen die genannten Verdünnungen schon auf der Empfindlichkeitsgrenze des Indikators. — Ein Eindringen der Mineralsäuren durch unbeschädigtes Plasma war also bei *Allium* nicht nachzuweisen.

Auch viele organische Säuren schaden den Zellen bedeutend früher als ein Auftreten im Zellsaft eventuell sichtbar wird. Die Oxalsäure verhält sich ganz wie H_2SO_4 und kann noch in einer Verdünnung von $\frac{1}{400}$ *GM* oder sogar etwas mehr Rotfärbung in den Zellen herbeirufen.

Weinsäure und Zitronensäure geben noch bei $\frac{1}{50}$ *GM* gleichfalls nach Beschädigung rote Zellen, Äpfelsäure bei etwa $\frac{1}{25}$ *GM*.

Die Gallussäure scheint dagegen durch lebendes Plasma permeieren zu können. Bei $\frac{1}{25}$ und $\frac{1}{50}$ *GM* färben sich einige Zellen rötlich und bleiben dabei offenbar am Leben. Ebenso verhält sich die Chinasäure, die mit $\frac{1}{25}$, $\frac{1}{50}$ und unsicher $\frac{1}{100}$ *GM* Umschlag in lebenden Zellen gibt.

Eine gesättigte Gallussäurelösung (etwa $\frac{1}{15}$ *GM*) tötet dagegen das Plasma gleichzeitig mit dem Eindringen. Schnitte, die kurze Zeit in einer solchen Säurelösung gelegen hatten, zeigten mehrere rote Zellen. Wurden sie in schwache Ferrosulfat-Lösung eingetaucht, so färbten sich die roten Zellen bald blaugrün durch entstehendes gallussaures Eisen, wogegen die unverändert violettroten Zellen auch hier ausnahmslos keine Veränderung erlitten. Sie waren nämlich lebend und liessen das $FeSO_4$ erst viel später durch das Plasma passieren, wobei sie eine grünliche, durch Gerbsäuresalze verursachte Farbe annahmen.

Epidermisschnitte aus den Zwiebelschuppen von *Allium* sind vielfach als Material bei Serien benutzt worden, wo die Einwirkung verschiedener Konzentrationen einer Säure nach verschiedenen Zeiten in einer Folge studiert werden sollte. Die Serien waren denen mit *Brassica* analog und galten für dieselben Säuren d. h. Schwefelsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Oxalsäure und Zitronensäure. Ich werde auf die Wiedergabe der Tabellen verzichten. Das Hauptergebnis war, dass die *Allium*-Zellen, solange sie noch unbeschädigt waren, nur selten und dann auch sehr undeutlich ein Eindringen der Säure angaben. Ein solches war bei der Milchsäure (etwa $\frac{1}{100}$ *GM*) ziemlich bald zu spüren, vielleicht nach längerer Zeit auch bei geeigneten Konzentrationen der Oxalsäure und der Zitronensäure. Einzelne Zellen gaben, offen-

bar weil sie im voraus beschädigt waren, hie und da lebhaften Umschlag.

Versuche mit Pulmonaria.

Pfeffer erwähnt in seiner Untersuchung über Aufnahme von Anilinfarben in lebende Zellen (S. 290), er habe besonders an den blauen Kronenblättern von *Pulmonaria officinalis* gesehen, dass der Zellsaft sich rot färbte, wenn verdünnte Zitronensäure oder Weinsäure zugegeben wurde. Dabei sollen die Zellen nicht getötet werden. Das Plasma muss auch augenscheinlich einen so grossen Säuregehalt aushalten können, dass eine Rotfärbung des Zellsaftes zustande kommt, denn die gewöhnliche rote Farbe der jungen Blüten ist sicher einer sauren Reaktion zuzuschreiben. Wenn also auch kaum zu befürchten ist, dass die Zellen bei zunehmender Konzentration der zu unterzuchenden Säure früher beschädigt werden, als der Indikator Ausschlag zu geben beginnt, scheinen sie doch weniger gute Beobachtungsgegenstände zu sein. Die Zellen sind klein und die Luftblasen der Interzellularräume stören sehr. Ausserdem ist die Plasmolyse schwer zu beobachten und wird auch schlecht vertragen. Die plasmolytische Methode ist kaum anwendbar, wenn es gilt zu entscheiden, ob eine Zelle lebend ist oder nicht. Auch längeres Liegen in Wasser gibt nicht immer sicheren Bescheid. Oft kann man noch nach 2 Tagen offenbar tote Zellen sehen, die intensiv blau gefärbt sind. Das Plasma besonders junger Kronenblätter scheint nach dem Tode den Farbstoff aufnehmen zu können. Am besten ist es, auf die Kontraktion der Vakuole achtzugeben, die den Tod begleitet.

Die neutrale Farbe des Indikators scheint violett bis blauviolett zu sein. Werden nämlich Schnitte erst unter Tötung mit stärkeren Säuren rot gefärbt und dann in Wasser ausgewaschen, so nimmt der Zellsaft diese Farbentöne an. Später wird wie gesagt das Anthocyan oft vom Plasma mit blauer Farbe gespeichert. Auch ursprünglich rote Zellen junger Kronenblätter werden allmählich und zwar früher als

eine wachsende Blume blauviolett. Nach 1 St. waren in einem Falle 50 % der Zellen blauviolett, 50 % noch rosa. Nach 3 ½ St. waren schon 75 % und nach 24 St. sämtliche Zellen blauviolett. Zellen, die irgendwie z. B. durch mechanische Eingriffe beschädigt werden, nehmen augenblicklich die blauviolette oder blaue Farbe an, um sich dann allmählich zu entfärben. Ursprünglich rote Zellen werden mit $\frac{1}{50}$ *GM* NH_3 momentan blau. Ältere, blaue Zellen zeigen dagegen keine Veränderung, auch keinen Niederschlag. $\frac{1}{10}$ *GM* NH_3 entfärbt die Zellen binnen 10—15 Min.

Die Empfindlichkeit des Indikators sowie die Säureresistenz des Plasmas sind nicht näher untersucht worden; genügt es ja doch zu wissen, dass rote, saure Reaktion in lebenden Zellen existieren kann.

Die Mineralsäuren HCl, HNO_3, H_2SO_4 und H_3PO_4 in Konzentrationen von $\frac{1}{100}$ *GM* färben den Zellsaft schnell rot, wobei sich die Valkuole kontrahiert d. h. das Plasma stirbt. Trotzdem findet gewöhnlich keine Diffusion des Farbstoffs statt, sondern die Zellen bleiben ziemlich lange rot und entfärben sich sehr langsam. Nur die Phosphorsäure scheint auch hier eine schnellere Entfärbung zu bewirken. Die Schwefelsäure wirkt naturgemäss energischer als die übrigen Säuren. Als Regel gilt, dass die Kontraktion der Vakuole unbedeutend früher eintrifft, als der Farbenumschlag zu verzeichnen ist.

Essigsäure $\frac{1}{10}$ *GM* verursacht keine deutliche Veränderung. Vielleicht verschiebt sich der Farbenton bei tief blauen Zellen ein bisschen nach violett, Oxalsäure $\frac{1}{100}$ *GM* wirkt wenigstens ebenso intensiv wie entsprechende Konzentration H_2SO_4. Die rote Farbe hält sich gut.

$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{50}$ *GM* Zitronensäure geben schnell Umschlag mit Kontraktion. Die entstehende rosa Farbe ist dieselbe wie bei ganz jungen Blumen. $\frac{1}{100}$ *GM* Zitronensäure wirkt in folgender Weise auf blauviolette Zellen ein:

Nach 5 Min. Die meisten Zellen blauviolett, einige violett; die meisten lebend.
» 10 » 75 % violett, 25 % rotviolett; 50 % tot.
» 20 » alle Zellen rotviolett; alle tot.

Mit $\frac{1}{250}$ *GM* behandelte Schnitte sind noch nach 1 St. nur violett, sind aber grösstenteils als beschädigt zu betrachten. $\frac{1}{800}$ — $\frac{1}{1000}$ *GM* Zitronensäure verschiebt die Nuance blauer oder blauvioletter Zellen schnell, in etwa 10 Min., in violett. Dabei findet keine Kontraktion statt, sondern das Plasma lebt unbeschädigt weiter. Erst nach 4 St. haben die meisten Zellen unter der Behandlung gelitten, und nach 12 St. sind alle tot. Die violette Farbe hat sich aber nicht weiter nach rot verschoben. Denselben Farbenton nehmen auch mit starker Säure getötete und dann ausgewaschene Zellen an, wenn sie in $\frac{1}{1000}$ *GM* Zitronensäure gebracht werden. Diese Konzentration ($\frac{1}{1000}$ *GM* = 0.02 %) kann also weder in toten noch in lebenden Zellen eine rosa Farbe wie die junger Blumen hervorrufen. Über die violette Nuance hinaus geht der Umschlag nie, und selbst diese ist nicht immer leicht von einer primären blauvioletten Farbe zu unterscheiden. Der Umschlag in violett braucht aber kein Indizium auf das Eindringen der Säure zu sein. Ebenso gut könnte er ein Austreten einer Base bedeuten, da es unmöglich ist zu entscheiden, ob der neutrale Ton des Farbstoffs blauviolett oder violett ist.

Es ist mir also nicht möglich gewesen mit den hier erwähnten Säuren ein Eindringen durch lebendes Plasma und einen Umschlag in rosa bei den *Pulmonaria*-Kronenblättern zu konstatieren. Die Tatsache, dass die Zellen, sei es durch Schwerdurchlässigkeit des Plasmas für den Farbstoff, sei es durch ihre Fähigkeit das Anthocyan aufzuspeichern, unter Umständen noch lange nach dem Tode gefärbt bleiben, kann leicht zu einer irrigen Auffassung des toten oder lebenden Zustandes bei den Zellen führen.

Versuche mit Staubfadenhaaren einiger Commelinaceæn.

Die Haare von *Zebrina pendula* wurden in Stückchen von 2 bis 3 Zellen zerschnitten, damit die Säure direkt durch eine nicht kutinisierte Zellwand eintreten könnte. Die grossen Zellen waren ziemlich reich an Plasma, und eine lebhafte Strömung fand schon gewöhnlich bei Zimmer-

temperatur statt. Bisweilen wurde zur Erwärmung auf heizbarem Objekttisch (etwa 35° C.) gegriffen. Der Zellsaft hat eine violette Farbe, die etwa dem Neutralton des Indikators entsprechen dürfte. Säuren verändern die Farbe in rosa. Die Empfindlichkeit des Indikators ist eine mittlere. Etwa bei $\frac{1}{500}$ *GM HCl* wird der Umschlag unsicher, eine Konzentration, die schon in 1 St. entschieden schädlich wirkt. Stärkeres NH_3 (etwa $\frac{1}{50}$ *GM*) gibt erst eine blaugraue, dann eine graugrüne und schliesslich eine gelbliche Farbe. Niederschlag in den Zellen kommt nicht vor. $\frac{1}{1000}$ *GM* NH_3 gibt noch Umschlag in graugrün, noch verdünntere Lösungen sicher in blaugrau.

Als Indizium auf Unbeschädigtsein wurde hier die Plasmaströmung verwendet. Die Zellen waren also nie plasmolysiert.

Salzsäure $\frac{1}{100}$ *GM* brachte die Plasmaströmung bald zum Stehen, worauf der Zellsaft sich rötete. Etwa gleichzeitig begann die Vakuole sich zu kontrahieren. Das Plasma wurde an dem Ende der Zelle, das von der Schnittfläche abgewendet war, immer voluminöser, wahrscheinlich durch Wasseraufnahme aus der Vakuole, und die Vakuolenwand zog sich allmählich von diesem Ende zurück. Ihre Kontur war erst konvex, wurde aber allmählich konkav. Die Kontraktion brachte eine sichtbare Konzentrierung des Farbstoffs im Zellsaft mit sich, die aber bald wieder durch Diffusion verschwand, um die Zellen schliesslich gänzlich entfärbt zu lassen. Gleichzeitig wurde auch die Vakuolenwand, wenn noch ganz, unsichtbar. Gewöhnlich platzte aber die Vakuolenhaut, während der Zellsaft noch gefärbt war, etwa wenn sie bei dem Zurückweichen die Mitte der Zelle erreicht hatte, wo also die eine Hälfte mit flüssigem Plasma, die andere mit Zellsaft gefüllt war. Der hyaline Zellkern wurde bei der Kontraktion der Vakuole deutlich sichtbar, bekam eine Membran und körnigen Inhalt. $\frac{1}{200}$ *GM HCl* gab ein gleichartiges Ergebnis. In einem Falle stand die Plasmaströmung nach 7 Min. still. 3 Min. später wurde der Beginn des Farbenumschlags beobachtet. Nach weiteren 2 Min. fing die Vakuole an sich zu kontrahieren. Das Plasma nahm Flüssigkeit auf, und sogar in Plasmasträngen, die durch die Vakuole liefen, zeigten sich klare Flüssigkeitsblasen. 4 Min. später platzte die Vakuolenwand.

$\frac{1}{400}$ *GM HCl* wirkte in derselben Weise, doch wurde der Zellsaft nach dem Aufhören der Plasmaströmung nur undeutlich rotviolett.

$\frac{1}{600}$ *GM HCl* brachte die Plasmaströmung in 30—40 Min. zum Stehen. 15—20 Min. später begann die Kontraktion der Vakuole und das Anschwellen des Plasmas wie gewöhnlich. Grosse Flüssigkeitsblasen waren meist in den Plasmasträngen zu sehen. Ein unzweifelhafter Umschlag im Zellsaft war kaum mehr möglich.

Zitronensäure $\frac{1}{50}$ *GM.* In ein paar Minuten stand die Plasmaströmung still. Nach 5—10 Min. begann die gewöhnliche Kontraktion der Vakuole, und etwas später konnte man beobachten, dass die Nuance des Zellsafts sich etwas nach rosa verschob. Sowohl die Kontraktion der Vakuole als die parallel damit verlaufende Membranbildung um den Kern gingen sehr langsam von statten. Als die Vakuolenhaut beim Zurückweichen etwa $\frac{1}{4}$ der Zellenlänge passiert hatte, begann auch das Plasma sich in den Ecken wie bei der Plasmolyse loszulösen, und seine Kontur folgte dann der Vakuolenhaut in einer Entfernung, die Zelle hinter sich leer lassend. Die Vakuolenhaut zog sich aber ohne zu platzen immer mehr zurück, der Zellsaft wurde durch Konzentrierung immer intensiver und zwar wieder violett gefärbt, und schliesslich war die ganze Vakuole nur als eine kleine halbmondförmige Figur an dem von der Schnittfläche abgewandten Ende der Zelle wiederzufinden. Die Farbe verschwand dann, ohne dass man einen Riss entstehen sehen konnte. Die Zelle war grösstenteils von flüssigem Plasma mit dem Kern gefüllt, sonst leer.

Mit Gallussäure $\frac{1}{15}$ *GM* (etwa gesättigte Lösung) stand die Plasmaströmung sehr schnell still. Bald wurde auch der Zellkern von einer Membran umgeben. Sonst fand weder Kontraktion der Vakuole noch Farbenumschlag statt. Das Plasma scheint bald permeabel für den Farbstoff zu werden. Später, wenn der Farbstoff durch Diffusion weniger konzentriert geworden war, änderte sich der Ton etwas in rotviolett, $\frac{1}{50}$ *GM* Gallussäure blieb lange ohne Wirkung. Die Plasmaströmung war langsam und wurde immer langsamer. Nach

30—40 Min. waren die Vakuolen einiger Zellen in Kontraktion begriffen. Sie verlief ganz wie bei den übrigen Säuren. Die Farbe des Zellsaftes blieb violett, bis die Vakuole in dem der Schnittfläche zugewandten Ende der Zelle verschwand.

Auch $\frac{1}{50}$ und $\frac{1}{100}$ *GM* Milchsäure und $\frac{1}{50}$ *GM* Ameisensäure verhalten sich in der Hauptsache ähnlich wie die schon erwähnten Säuren. Zuerst bleibt die Plasmaströmung stille stehen, aber nicht merkbar früher als bei den entsprechenden Konzentrationen anderer Säuren. Kurz darauf koaguliert der Kern, und erst darauf beginnt der Umschlag, von der üblichen Kontraktion begleitet, sich bemerkbar zu machen. Nur bei Ameisensäure beobachtete ich keine Kontraktion.

Versuche mit Staubfadenhaaren von *Cyanotis cristata*, deren blauer Zellsaft aber nicht ganz so leicht Umschlag gibt, bestätigen der Hauptsache nach das oben Gesagte. Bei Verwendung schwacher Konzentrationen *HCl* habe ich an diesem Material eine plasmolysenähnliche Loslösung des quellenden Plasmas von den Wänden beobachtet, ähnlich wie es schon bei *Zebrina* unter Einwirkung von $\frac{1}{50}$ *GM* Zitronensäure beschrieben wurde. Es sei noch erwähnt, dass Schwefelsäure und Oxalsäure prinzipiell wie Salzsäure wirkten, wenn auch etwas energischer.

Es war also nicht möglich, das Eindringen irgendeiner Säure in die Zellen zu konstatieren, so lange das Plasma noch lebend war. In allen Fällen war das Aufhören der Plasmaströmung die erste Wirkung der Säure. Dies zeigt wohl schon eine Schädigung des Plasmas an, und die bald darauf folgende Membranbildung um den Kern bedeutet sicher den Tod. Dagegen braucht die gleichzeitig stattfindende Kontraktion der Vakuole, wie wir später sehen werden, nicht unbedingt dieselbe Bedeutung zu haben, wenn dies auch meist der Fall ist. Erst nach dem Aufhören der Plasmaströmung und dem Beginn der Membranbildung und Kontraktion, also nach dem Tode, findet bei genügend starken Lösungen Farbenumschlag im Zellsaft statt, d. h. die Säure wird im Zellinhalt nachweisbar. Bei niedrigen Konzentrationen sowie bei schwachen Säuren (z. B. Gallussäure) versagt der Indikator.

$\frac{1}{50}$ *GM* NH_3 dringt sehr schnell in die Haarzellen von *Zebrina pendula* ein. Der Zellsaft wird wie gesagt erst blaugrau, dann graugrün, dann gelblich. Die Plasmaströmung wird etwas langsamer, fährt aber deutlich fort sogar noch in Zellen mit gelblichem Zellsaft. Allmählich hört sie dann auf.

$\frac{1}{1000}$ *GM* NH_3 gibt etwas später Umschlag, und dieser geht nicht über die graugrüne Farbe hinaus. Die Plasmaströmung fährt fort. In vielen Zellen teilt sich die Vakuole in mehrere Portionen, von denen eine grösser ist als die anderen und sich an dem Ende der Zelle befindet, wo das Reagens zuerst eindringen konnte. Allmählich wird die Vakuole kleiner, wogegen das Plasma an Volumen zunimmt und immer verdünnter wird. Die Plasmaströmung ist sehr lebhaft, hört aber schliesslich auf, wonach die kleinen Körnchen schöne Brownsche Molekularbewegungen anfangen. Gleichzeitig ist der Kern enorm angeschwollen und beinahe unsichtbar geworden. Sämtliche Veränderungen gehen beim Auswaschen mit reinem Wasser vollständig zurück. Die Zellen sind weder getötet noch beschädigt worden.

Nicht alle Zellen verhielten sich aber in oben beschriebener Weise. Einige gaben nur Umschlag, stellten darauf die Plasmaströmung ein und starben, was an der Membranbildung um den Kern deutlich zu sehen war. Andere Zellen zeigten nach dem Umschlag längere Zeit keine Veränderungen.

KOH in einer Konzentration von $\frac{1}{25}$ *GM* drang sehr schnell in die Haarzellen von *Zebrina* ein. Die Plasmaströmung hörte sofort auf, und gleichzeitig nahm der Zellsaft eine gelbliche Farbe an. Die Kontraktion der Vakuole und des Plasmas erfolgte etwas später.

$\frac{1}{50}$ *GM KOH* wirkte naturgemäss langsamer. Das Aufhören der Plasmaströmung und die Membranbildung um den Kern trafen etwa gleichzeitig ein. Erst bedeutend später wurde der Zellsaft graugrün, und die Kontraktion der Vakuole begann. Auch das Plasma hob sich an dem von der Schnittfläche abgewandten Ende von der Zellwand ab und folgte der Vakuole nach. Dabei wurden oft grobe Plasmafäden deutlich sichtbar, die das Plasma mit der Zellwand verbanden. Das Aufhören der Plasmaströmung sowie die

übrigen Vorgänge schritten in einer Zellkette von Zelle zu Zelle sehr langsam fort.

Mit $\frac{1}{100}$ *GM KOH* ging alles noch langsamer vor sich. Bisweilen konnte noch eine unbedeutende Plasmaströmung sogar 2 Min. nach dem Tode des Kerns d. i. nach der Membranbildung in verschiedenen Teilen der Zelle beobachtet werden. Erst viel später traf der Umschlag in graugrün ein. Eine Kontraktion der Vakuole wurde nicht beobachtet.

$\frac{1}{1000}$ *GM KOH* bewirkte wenigstens im Verlauf von 2 St. keine Veränderung der Zellen. Die Plasmaströmung fuhr fort, der Zellsaft blieb violett.

Es besteht also, wie die letzten Versuche zeigen, ein wesentlicher Unterschied zwischen der Wirkungsweise des Ammoniaks und derjenigen des Kaliumhydroxyds. NH_3 dringt unzweifelhaft durch lebendes Plasma ein, was an dem Fortdauern der Plasmaströmung beinahe in unverminderter Intensität auch nach dem Umschlage leicht zu erblicken ist, während *KOH* erst das Plasma töten muss (der Kern bekommt eine Membran, die Plasmaströmung hört auf), bevor ein Umschlag im Zellsaft erfolgen kann.

Versuche mit verschiedenen anderen Objekten.

Die Epidermiszellen der Blattunterseite von *Asystasia metallica discolor* besitzen einen violetten bis blauvioletten Zellsaft. Experimente mit Säuren gaben im allgemeinen dieselben Ergebnisse wie bei *Brassica*. $\frac{1}{50}$ *GM* H_2SO_4 und Oxalsäure verursachten in wenigen Minuten, H_3PO_4 etwas später eine rote Farbe. Die Zellen waren aber vor dem Eindringen tot. Plasmolysierte Zellen behielten ihre Farbe meist gut. Durch Auswaschen mit einer isotonischen Zuckerlösung ging der Umschlag schnell in blauviolett zurück, welche Nuance die neutrale zu sein scheint. $\frac{1}{200}$ *GM* H_2SO_4 tötete das Plasma ebenfalls, bevor die Säure in nachweisbarer Menge eindringen konnte.

$\frac{1}{50}$ *GM* NH_3 gibt in plasmolysierten Zellen beinahe momentan Umschlag in blau. Dabei scheidet sich zum Teil per Farbstoff aus. Noch nach 24 St. sind viele Zellen lebend.

In reiner Zuckerlösung kehrt die blauviolette oder violette Farbe allmählich zurück.

Mit $\frac{1}{50}$ und $\frac{1}{100}$ *GM KOH* wird lange keine Veränderung in den Zellen sichtbar. Schliesslich, nach $\frac{1}{2}$—1 St., geht aber die Farbe etwas in blau über. Der Umschlag ist nicht immer ganz sicher. Die genannten Konzentrationen *KOH* halten die Zellen meist gut aus.

Ähnliche Ergebnisse wurden noch mit Epidermiszellen aus den Blattunterseiten von *Rhoe discolor*, *Dichorisandra undata* und *Cyanotis guianensis* erhalten. Überall trat Beschädigung vor dem Umschlag mit Säuren ein. NH_3 gab schnell eine blaue Farbe in lebenden Zellen.

Ob verschiedene Säuren in genügend grossen Konzentrationen Plasmolyse hervorrufen können, wurde an den blauvioletten Epidermiszellen der Blattunterseite von *Maranta Leiziana* untersucht. Benutzt wurden etwa 1 *GM* enthaltende Lösungen folgender Säuren: Zitronensäure, Milchsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Die Ergebnisse waren folgende:

Zitronensäure (etwa 20 %) plasmolysierte die Zellen ziemlich schnell, während sie noch blauviolett waren. Darauf nahm der Zellsaft die rote Farbe an, und die Protoplasten blieben lange rot, ohne dass der Farbstoff diffundierte. Nach $\frac{1}{2}$ St. waren die meisten Zellen noch plasmolysiert und rot. Bei schnellem Plasmolysieren und sofortiger Überführung der Schnitte in eine istonische Zuckerlösung kann es gelingen Zellen, die noch nicht rot geworden sind, durch Verdünnung der Zuckerlösung zur normalen Deplasmolyse zu bewegen.

Milchsäure (etwa 9 %) plasmolysiert augenblicklich, während die Zellen noch blauviolett sind. Nach Schätzung ist die Plasmolyse ebenso stark wie mit Zitronensäure. Die Protoplasten werden sehr schnell rot, worauf die meisten platzen und der Farbstoff ausströmt. Andere verlieren aber bald ihre Farbe ohne Platzen durch Diffusion. Schon nach 1—2 Min. ist die Entfärbung in vollem Gange.

Ameisensäure (4,6 %) bewirkt keine Plasmolyse. Die Zellen werden allmählich rotviolett und werden dann kontinuierlich bleich. Nach 10—15 Min. sind alle Zellen merkbar heller.

Essigsäure (6 %) gibt ebensowenig Plasmolyse aber auch keinen deutlichen Umschlag. Erst wenn die Zellen bleichen, was bald eintrifft, kann der verdünnte Farbstoff etwas in rot nuancieren.

Bei allen diesen Säuren habe ich beobachtet, dass Zellen, die grösstenteils ihren Farbstoff schon abgegeben haben, noch lange blau erscheinen können, trotzdem sie in der starken Säure liegen. Dies muss darauf beruhen, dass das tote Plasma den Farbstoff mit blauer Farbe aufspeichert.

Es erübrigt noch einige Experimente zu erwähnen, bei denen Objekte mit rotem Zellsaft in Frage kamen. In diesen Fällen war gewöhnlich ein deutlicher Umschlag durch Säuren unmöglich, da ja der Zellsaft im voraus ziemlich stark sauer reagierte. Die neutrale Farbe war auch eine andere als die rote. Deshalb konnte in den natürlich gefärbten Zellen wohl der Austritt von Säuren oder der Eintritt von Basen, nicht aber der Eintritt von Säuren studiert werden.

Werden die roten Zellen einfach in Wasser gelegt, so halten sie sich lange Zeit unverändert. Die natürlichen Säuren im Zellsaft sind offenbar sehr schwer permeabel. Allmählich tritt aber eine Verschiebung der Nuance nach violett ein, ohne dass die Zellen nachweisbar beschädigt sind. Dies habe ich z. B. bei Blattepidermiszellen von *Cyclamen*, *Nepentes Dominiana*, *Sempervivum soboliferum* und *Echeveria globosa* beobachtet. Auch die Farbe der Kelchblattepidermiszellen der roten Tulpe verschiebt sich bei längerem Liegen in Wasser oder Zuckerlösung etwas nach violett.

Rote Epidermiszellen von *Anthurium Bakeri* (Beere), *Stromanthe sanguinea* und *Sempervivum soboliferum* wurden erst plasmolysiert und dann in eine isotonische Zuckerlösung gebracht, die $\frac{1}{50}$ *GM* NH_3 enthielt. Die Zellen nahmen hier blaugraue Töne an. Nach $\frac{1}{2}$ St. kam ein Teil der Schnitte in eine isotonische $\frac{1}{10}$ *GM* Zitronensäure enthaltende Lösung, ein anderer Teil in reine Zuckerlösung. In beiden Fällen waren die Zellen nach $\frac{1}{2}$ St. bei *Anthurium* rotviolett, bei *Stromanthe* violett und bei *Sempervivum* rotviolett. Die Zitronensäure konnte also in $\frac{1}{2}$ St. ebensowenig wie das Wasser eine saure Reaktion in den Zellsäften hervorrufen. Das

Ergebnis war in beiden Fällen nur die neutrale Nuance. Der einzige Unterschied war, dass die Zellen in Zitronensäure zum grossen Teil tot oder beschädigt waren. Trotzdem war die Säure nicht eingedrungen. Dass aber der Indikator hier keine Schuld an dem Ausbleiben des Umschlages haben kann, beweist schon die Tatsache, dass das Anthocyan normal eine saure Reaktion in den lebenden Zellen angibt.

Die Epidermiszellen der Blattunterseite von *Stromanthe* besitzen eine so rote Farbe, dass sie kaum durch Säuren verstärkt werden kann. Werden Schnitte in $\frac{1}{2}$ *GM* Zitronensäure gebracht, so beginnen die Zellen zu plasmolysieren und werden später vielleicht etwas klarer rot. Zurück gelegt in Wasser, platzen die Protoplasten, wobei die ausströmende Farbstofflösung eine blassblaue Farbe annimmt. Nur einige Zellen, die sehr kurze Zeit plasmolysiert gewesen sind, kann man eine normale Deplasmolyse durchmachen sehen. In anderen Zellen wieder ist die Plasmolyse fixiert worden.

Kommen Schnitte in $\frac{1}{50}$ *GM* NH_3, so wird der Zellsaft schnell blau-grau-grün. In Wasser geht die Farbe allmählich in blassblau bis blauviolett über. Violett oder rotviolett werden die Zellen erst nach längerer Zeit. Werden die Zellen aus NH_3 in $\frac{1}{2}$ *GM* Zitronensäure gebracht, so schlägt die Farbe äusserst schnell in blauviolett bis violett über. Dann plasmolysieren die Zellen, währenddem sie diese Farbe noch behalten und werden erst nach der Plasmolyse natürlich d. i. rotviolett bis rot gefärbt. Diese Versuche zeigen deutlich die schwere Permeabilität der Zitronensäure.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit den Epidermiszellen der Kelchblätter einer roten Tulpe gemacht. Plasmolysierte Zellen wurden in einer isotonischen, unschädlichen NH_3-Zuckerlösung graugrün gemacht. Darauf kamen:

Schnitte *A* in $\frac{1}{1400}$ *GM* H_2SO_4 + Zucker
» *B* » $\frac{1}{800}$ *GM* Ameisensäure + Zucker
» *C* » $\frac{1}{200}$ *GM* Milchsäure + Zucker
» *D* » $\frac{1}{100}$ *GM* Zitronensäure + Zucker
» *E* » reine Zuckerlösung.
» *F* waren zum Vergleich da und waren gar nicht mit NH_3 behandelt worden, sondern lagen die ganze Zeit in Zucker.

Nach 5 Min. zeigte sich zwischen den Schnitten *A—E* kein Unterschied; sie waren alle etwas violett geworden. Nach 10 Min. waren die Schnitte *A—D* etwas mehr violett als *E*. Der Unterschied nahm nach 15, 30 und 45 Min. immer zu, jedoch ohne dass zwischen den Schnitten *A—D* deutliche Differenzen hätten beobachtet werden können. Ihre Farbe ging nicht über die violette (die wahrscheinliche Neutralfarbe) hinaus und war immer von der ursprünglichen roten Farbe der Kontrollschnitte *F* deutlich verschieden. Die Säuren hatten also gleich schnell auf das Austreten des NH_3 gewirkt. Nach 1 St. waren wenigstens die Schnitte *A* und *C* etwas rot geworden.

NH_3 dringt sehr schnell in die roten Epidermiszellen der Blattunterseite von *Cyclamen* ein. $\frac{1}{50}$ *GM KOH* dagegen bleibt lange ohne Einwirkung. Noch nach $\frac{1}{2}$ St. waren nur einzelne Zellen blau gefärbt und zeigten dabei oft Kontraktion des Inhalts. Nach 2 St. hatten sich die blauen oder grünen Zellen kaum vermehrt. Die meisten waren ganz unverändert. Auch wenn die Zellen erst plasmolysiert wurden und dann in isotonische Lösung mit *KOH* kamen, beschleunigte sich die Blaufärbung nicht. Nach 3 St. hatten die meisten Zellen einen bläulichen Ton.

Mit $\frac{1}{100}$ *GM KOH* wurden die Zellen nach längerer Zeit blassblau. Blaue Zellen, die 12 St. in *KOH* gelegen hatten, plasmolysierten noch ausgezeichnet, waren also als lebend zu betrachten. $\frac{1}{200}$ *GM* H_2SO_4 änderte ihre Farbe allmählich zu blauviolett und violett. Dann wurden die meisten Zellen entfärbt, ehe sie die natürliche rote Farbe angenommen hatten. Einige wurden zwar rot, waren aber getötet. Auch H_2SO_4 muss also für die *Cyclamen*-Protoplasten eine schwer permeable Verbindung sein.

Besprechung.

Sichtbare Desorganisationserscheinungen durch die Wirkung von Säuren und Basen.

Da die meisten meiner Versuche mit plasmolysiertem Material angestellt wurden, wird es sich empfehlen einige

Worte über die Einwirkung der Plasmolyse auf die Zellen vorauszuschicken.

Wir haben hier vor allem die Arbeit von Hecht (1912) über den Vorgang der Plasmolyse zu beachten. Der genannte Forscher hat der Vorstellung von einem einfachen Abheben des Plasmas von der Zellwand ein Ende gemacht, und die erste Phase der Plasmolyse als eine Dehnung und darauf folgende Zerreissung des wandständigen Plasmas erkannt. Dabei bleiben einige Teile des Plasmas als Netzwerk an der Zellwand haften, andere Teile sind noch eine Weile als Verbindungsfäden zwischen dem zurückgebliebenen Wandplasma und dem kontrahierten Protoplasten zu sehen. Nach dem Zerfall der Fäden kann der Protoplast, wie früher schon Küster (1910) beschrieben hat, sich mit einer neuen Wand umgeben und verliert dadurch die Fähigkeit, sich bei Verdünnung der Aussenlösung wieder normal auszudehnen. Dagegen bringt eine erneute, noch stärkere Plasmolyse wieder eine ähnliche Zerreissung des mit der neuen Wand eng verbundenen Plasmas zustande, wobei die neugebildete Membran gut sichtbar wird.

Der Vorgang ist also mit sehr bedeutenden Störungen im Plasma verbunden. Will man die äussere Plasmahaut als ein besonderes Organ auffassen, dann muss gesagt werden, dieses Organ wird durch die Plasmolyse völlig zerstört. Ein solcher Sachverhalt könnte für die Permeabilitätsuntersuchung bedenklich sein, insofern als man in plasmolysierten Zellen die gewöhnlichen Verhältnisse nicht wiederfinden könnte, sondern mit Protoplasten arbeitete, die des Schutzes ihrer alten Plasmahäute beraubt waren. Diese Auffassung, der sich auch Hecht anzuschliessen scheint, kann wohl kaum die richtige sein. Vielmehr ist die Plasmahaut im Pfefferschen Sinne als eine festere Kontraktschicht zu bezeichnen, die das lebende Plasma, so oft und sobald es in Berührung mit Wasser kommt, sofort fertig ausbildet. Zwischen einem mit der Zellwand eng verbundenen und einem im Zellinneren kontrahierten Protoplasten würde somit in Bezug auf die Plasmahaut kein Unterschied bestehen. Im Einklang hiermit steht auch, dass die Plasmolyse

wenigstens bei ausgewachsenen Zellen[1]), keine so schlimme Folgen mit sich zieht, wie man von einer Zerstörung der Haut, als besonders aufgebautes Organ betrachtet, erwarten müsste. Die Plasmolyse geht vielmehr spurlos zurück, wenn die Zellen wieder binnen kurzer Zeit in normale Verhältnisse kommen, wenn nicht, so schickt sich das Plasma, wie erwähnt, an, eine neue Cellulosenwand auszubilden, deren Vorhandensein dann der Deplasmolyse allein zum Hindernis wird. Was die Permeabilitätsverhältnisse betrifft, so haben auch meine Versuche keinen Unterschied zwischen plasmolysierten und normalen Protoplasten an den Tag bringen können. Sowohl Säuren als Basen dringen gleich schnell oder langsam in beide ein. Nur platzen diese viel leichter, was ausschliesslich daran liegt, dass der Turgor nicht aufgehoben worden ist. Man ist also zu der Annahme berechtigt, dass auch die Versuche mit plasmolysiertem Material im grossen ganzen die normalen Permeabilitätsverhältnisse des Plasmas wiedergeben. (Vergl. auch F i t t i n g, 1915, S. 27) [2]).

Die Deplasmolyse als Indizium auf den Zustand einer Zelle nach der Säurewirkung ist aber nur bei einem Material zu benutzen, das kurze Zeit im plasmolysierten Zustande verweilt hat. Nach längerer Zeit (nach K ü s t e r, 1910, etwa 24 St.) wird die neu entstehende Membran ebensowohl wie eine eventuelle Schädigung den normalen Rückgang der Plasmolyse vereiteln können. Dieser Übelstand war aber sicher bei meinen Versuchen nicht zu befürchten, da die Plasmolyse sich höchstens nur über 6—7 St. erstreckte. Ausserdem waren immer die Zellen, die der Säure nicht

---

[1]) Dass die Plasmolyse das Wachstum der Zelle und des Organs unmöglich macht ist einleuchtend. Siehe hierüber näheres bei R e i n h a r d t (1899).

[2]) Eine andere Meinung vertritt L u n d e g å r d h. Wenn seine *Vicia Faba*-Wurzeln nach Plasmolyse und Verkürzung hauptsächlich mit KNO_3 Unregelmässigkeiten bei der Deplasmolyse resp. Verlängerung zeigten, sieht er darin mit Recht oder Unrecht in erster Linie die Äusserungen einer durch die Plasmolyse verursachten abnormen Permeabilität. Diese ist wohl eher einer Wirkung des speziellen Plasmolyticum, hier KNO_3, zuzuschreiben als dem plasmolysierten Zustande an sich. Wird Rohrzucker verwendet, so dürfte eine abnorme Permeabilität kaum zu befürchten sein.

ausgesetzt gewesen waren und deren Plasmolyse normal zurückging, als Kontrolle da.

Wenden wir uns nun zu den sichtbaren Desorganisationserscheinungen, die in den Zellen durch die Einwirkung einer Säure oder Base zustandegebracht werden, so haben wir in erster Linie der Arbeit von Klemm (1895) zu gedenken. Dieser bezeichnet als das Charakteristische für die Säurewirkung »eine auf Fällungen im Protoplasma hindeutende Granulation und eine ohne oder doch ohne erhebliche Contraktion erfolgende Erstarrung, eine Fixirung der Ausgestaltung». Was hier von der Kontraktion gesagt wird, dürfte wohl für höhere Konzentrationen einer Säure stimmen; werden aber genügend grosse Verdünnungen gewählt, so wird man finden, dass eine höchst beträchtliche Kontraktion ganz allgemein als Folge der Beschädigung durch Säuren auftritt. Klemm hat seine meisten Versuche mit $\frac{1}{2}$—1 pro mille (etwa $\frac{1}{100}$—$\frac{1}{50}$ *GM*) Salpetersäure ausgeführt und beobachtete bei den Haaren von *Trianea*, *Vallisneria*-Zellen und bei Epidermiszellen von *Tradescantia discolor* keine oder nur geringe Kontraktion, die allerdings bei Verwendung niedrigerer Konzentrationen etwas gesteigert wurde. Die Staubfadenhaare von *Tradescantia* sowie die Haare von *Momordica* zeigten grössere Tendenzen zur Kontraktion. Ich habe mit $\frac{1}{100}$ *GM HCl* gewöhnlich eine sehr bedeutende Kontraktion in den Staubfadenhaaren von *Zebrina pendula* erzielt, sogar mit $\frac{1}{50}$ *GM HCl* zogen sich die plasmolysierten Protoplasten von *Brassica* sehr deutlich zusammen. Dagegen nähert sich die Säurewirkung, wie Klemm richtig bemerkt, bei höheren Konzentrationen immer mehr einer wahren Fixierung. Bei meinen Versuchen bewirkte z. B. $\frac{1}{15}$ *GM* Gallussäure im Gegensatz zu $\frac{1}{50}$ *GM* keine Kontraktion. Auch die Protoplasten von *Brassica* wurden mit $\frac{1}{50}$ *GM* H_2SO_4, die viel mehr *H*-Ionen enthält als $\frac{1}{50}$ *GM HCl*, annähernd fixiert.

Das Wesen der Kontraktion scheint Klemm als ein mit der Plasmolyse vergleichbares Abheben des Plasmas von der Zellwand aufzufassen. In allen Fällen, die ich untersucht habe, handelte es sich aber um ein faltenloses Zusammenziehen der Vakuolenwand. Das Plasma selbst

nimmt durch Wasseraufnahme mächtig an Volumen zu, bleibt aber gewöhnlich an der Zellwand haften. Die Teile der Zelle, von welchen die Vakuole zurückgewichen ist, sind also nicht leer, sondern mit mehr oder weniger flüssigem Plasma, worin man oft den Kern finden kann, gefüllt. Nur ausnahmsweise sah ich, z. B. bei $\frac{1}{50}$ *GM* Zitronensäure *(Zebrina)*, das Plasma sich von der Zellwand loslösen, wobei seine äussere Kontur (die äussere Plasmahaut) der Vakuolenwand in einem Abstand folgte. So erhält man Bilder, etwa wie sie Klemm (S. 652) durch Einwirkung von Induktionsschlägen bekommen hat und in seiner Fig. 4 a, Tafel IX wiedergibt. Sind die Protoplasten vor der Säureeinwirkung mit Rohrzucker plasmolysiert, dann kann die Vakuolenwand das sämtliche Plasma, soweit es noch elastisch bleibt, mit sich ziehen, so dass eine Volumenverminderung des ganzen Protoplasten stattfindet, wie es de Vries (1885) ausführlich beschrieben hat.

Die Kontraktion der Vakuole und das Anschwellen des Plasmas war besonders klar in den Staubfadenhaaren von *Zebrina pendula* zu verfolgen. Bei Verwendung von verdünnter *HCl* zog sich die Vakuolenwand etwa bis zur Hälfte der Zelle zusammen, so dass bei ihrem Platzen oder sonstigen Verschwinden (vielleicht Auflösung durch übermässige Wasseraufnahme) die halbe Zelle von Zellsaft, die andere Hälfte von flüssigem Plasma angefüllt war. Wurde verd. Zitronensäure verwendet, so sah man die Vakuole sich noch energischer kontrahieren, so dass sie schliesslich nur eine kleine Ecke der Zelle einnahm. Die Zelle war dann zum grössten Teil von flüssigem Plasma in Ausspruch genommen, bisweilen auch teilweise leer. Wenn das Plasma Wasser aufzunehmen beginnt, kann man auch oft eine sekundäre Vakuolenbildung beobachten. Besonders die Plasmastränge, die durch die primäre Vakuole bei *Zebrina* verlaufen, bekommen nicht selten, wie es auch Klemm bei *Tradescantia* gesehen hat, ein perlenschnurartiges Aussehen durch die Vakuolenblasen, die in ihnen entstehen.

Die Gültigkeit des von der Kontraktion der Vakuole und dem Anschwellen des Plasmas Gesagten ist keineswegs

auf *Zebrina* beschränkt, sondern dürfte der Hauptsache nach für die Kontraktion auch bei anderen Protoplasten bei Einwirkung von schwachen Säurekonzentrationen gelten. Nur nimmt die Erscheinung nicht so gewaltige Dimensionen an, weil die Menge des Plasmas, seine Eigenschaften oder diejenigen des Zellsaftes der Quellung ein Ziel setzen. Damit ist aber auch die Kontraktion der Vakuole begrenzt, falls eine Loslösung des Plasmas von der Zellwand nicht stattfindet, was sehr selten zu geschehen scheint. Wo die Ursache dieser Doppelerscheinung liegt, ob in der Vakuolenwand oder im Plasma oder im Zellsaft, ist schwer zu entscheiden. Es setzt einen tieferen Einblick in die Plasmamechanik voraus als wir gegenwärtig besitzen. Soviel kann aber sicher behauptet werden, dass die Kontraktion nicht einfach die Folge eines Aufhebens des Druckes im Zellsaft darstellt [1]). Die primäre Ursache zur Kontraktion der Vakuole scheint vielmehr im Plasma selbst zu stecken. Bei der Einwirkung von Säuren (wie auch Basen, siehe weiterhin) dürfte sich die Konzentration der osmotisch wirksamen Stoffe im Plasma durch Spaltungen u. dgl. gewaltig erhöhen, was natürlich eine entsprechende Wasseranziehung zur Folge hat. Dies Wasser wird zum grössten Teil der Vakuole entnommen, weil die äussere Plasmahaut schon sehr früh und viel früher als die Vakuolenwand Störungen in ihrer Semipermeabilität durch die von aussen einwirkende Säure erfahren muss. So kommt wahrscheinlich die Kontraktion der Vakuole zustande. Ist nun die Säurewirkung weit genug vorgeschritten, so können die äusseren Teile des gequollenen Plasmas unbegrenzt permeabel geworden sein. Aus rein elastischen Ursachen könnte dann ein Zusammenziehen und ein Loslösen des Protoplasten von der Zellwand vorkommen. Zu diesem Zeitpunkte kann aber die Vakuolenwand noch semipermeabel wirksam sein und die im Plasma dieser Wand am nächsten befindlichen, osmatisch wirksamen Stoffe, die nur langsam

---

[1]) Die Kontraktion durch schwache Säurelösungen ist gut von dem plötzlichen Kollaps zu unterscheiden, der die Protoplasten beim Bersten ihrer Plasmahäute infolge inneren Druckes trifft.

diffundieren, könnten eine fortfahrende Kontraktion bewirken. Diese erreicht, wie z. B. bei *Zebrina*, deshalb nie, ein Gleichgewicht weil auch bei der Vakuolenwand eine immer steigende Permeabilität für kleinmolekulare Stoffe anzunehmen ist, die wahrscheinlich oft die osmotisch wirksamen Elemente des Zellsaftes sind, wie sich auch de Vries die Sache denkt. Bei den meisten Objekten kommt aber die Kontraktion in einem relativ frühen Stadium zum Stillestehen.

Bei seinen Studien über die Wand der Vakuolen hat de Vries (1885) gefunden, dass plasmolysierte Protoplasten, deren äusseres Plasma grösstenteils beschädigt oder tot war, sich wesentlich verschieden verhielten, je nach dem sie mit Salpeter oder Rohrzucker plasmolysiert worden waren. In ersterem Falle trat keine Kontraktion ein, wenn eine Säure zugegeben wurde, sondern im Gegenteil eine Ausdehnung, die de Vries als ein Zeichen für den Eintritt des kleinmolekularen Salpeters durch die immer durchlässiger werdende Vakuolenwand betrachtet. Die äussere Plasmahaut blieb von vornherein aus dem Spiele.

Wurde aber Rohrzucker als Plasmolyticum verwendet, so kontrahierte sich die Vakuolenwand bei Säurewirkung allmählich. Diesen Vorgang bezeichnet de Vries als eine stetig fortschreitende Plasmolyse, die dadurch zustande kommt, dass die Vakuolenhaut immer durchlässiger für osmotisch wirksame Stoffe des Zellsafts wird, während der hochmolekulare, nicht eindringende Rohrzucker noch als Plasmolyticum wirkt.

Wie meine Versuche, besonders mit den Staubfadenhaaren von *Zebrina* zeigen, ist zum Erzielen einer Kontraktion der Vakuole Rohrzucker oder ein besonderes Plasmolyticum durchaus nicht notwendig. In unplasmolysierten Zellen vermehrt sich offenbar bei der Einwirkung von Säuren und Basen die osmotische Kapazität des Plasmas in einem Grade, der die Kontraktion der Vakuole in eben beschriebener Weise ermöglicht. Diese wird dann durch die bald eintretende Durchlässigkeit der Wand für Stoffe im Zellsaft immer intensiver.

Bisweilen habe ich bei unplasmolysierten, aber auch bei mit Rohrzucker plasmolysierten, anfangs vollkommen unbeschädigten Protoplasten auf die primäre, durch Säure hervorgerufene Kontraktion der Vakuole eine Ausdehnung folgen sehen. Vielleicht trat diese ein, wenn die äussere Plasmahaut für die osmotisch wirksamen Plasmastoffe permeabel geworden war, während die Vakuolenwand noch den Zellsaftstoffen Widerstand leistete.

Wie man weiss, finden die Veränderungen im Plasma resp. die Tötung durch ein Agens in den verschiedenen Teilen der Zelle nicht gleichzeitig statt. Klemm hat z. B. bei Verwendung elektrischer Induktionsschläge bald den Kern, bald die innere, bald die äussere Plasmahaut zuerst zugrunde gehen sehen, während noch die übrigen Plasmateile lebendig blieben. Bekannt ist wie de Vries die Vakuolenwand in, soweit sichtbar, natürlichem Zustande isolierte, dadurch dass er mittels intensiver Plasmolyse das äussere Plasma zum Absterben brachte, und Pfeffer (1891, S. 239) hat, wie ich es auch getan habe, verdünnte Säuren die äusseren Teile des Protoplasten zerstören sehen, während die innere Plasmawand ihre Fähigkeit zur Ausdehnung bewahrte. Aus diesen Erfahrungen ist aber nicht ohne weiteres zu schliessen, dass die Vakuolenwand weniger empfindlich ist. Die äussere Plasmahaut bietet ja immer den ersten Angriffspunkt für Einflüsse von aussen (vergl. Pfeffer (1891, S. 240)) und wird lange allein der schädlichen Einwirkung ausgesetzt sein können. Dadurch wird die Vakuolenwand geschützt. Aber auch nachdem die äussere Plasmawand ihren Widerstand aufgeben musste, kann vielleicht das mehr oder weniger deformierte Cytoplasma und die darin vorkommenden Stoffe die Schädigung z. B. durch Adsorption oder Herabsetzung des Dizzoziationsgrades im gewissen Umfange mildern. Dennoch ist mit einer Verschiedenheit in den Eigenschaften zwischen der äusseren und inneren Plasmahaut zu rechnen, ohne dass die genannten Plasmateile deshalb als verschieden aufgebaute Organe betrachtet werden müssen. Denn, wie Pfeffer (l. c.) betont: »die Erfahrungen über die Abhängigkeit der Entstehung der

Plasmahaut von der Natur des mit der Grenzfläche des Cytoplasmas in Berührung stehenden Körpers deuten bestimmt darauf hin, dass schon die Qualität des anstossenden Mediums die Eigenschaften und speciell die diosmotischen Eigenschaften der Plasmahaut beeinflusst». Nun grenzt die Vakuolenwand das Cytoplasma gegen einen gewöhnlich sauren Zellsaft ab, während die äussere Plasmahaut meist gegen eine neutrale Flüssigkeit gebildet wurde. Hieraus kann eine verschiedene Resistenz gegen Säuren hervorgehen. Die Sache wird noch verständlicher, wenn man die Erfahrung aus der Kolloidchemie in Erinnerung zieht, dass manche Kolloide sich an der Einwirkung eines Elektrolyten »gewöhnen» können. Es werden nämlich bei allmählicher Zugabe Konzentrationen vertragen, die, auf einmal zugesetzt, eine Ausflockung hervorrufen würden (Siehe Höber 1914, S. 291). Die Gewöhnung der äusseren Plasmahaut an eine ziemlich hohe Oxalsäurekonzentration ist auch von Klemm (S. 662) erwähnt. Den Versuch habe ich leider versäumt zu wiederholen.

Zur Vervollständigung des oben über die Desorganisationserscheinungen bei Säurewirkung Gesagten ist zu erwähnen, dass ich, wie auch Klemm, eine Granulation im Plasma, aber ganz besonders im Kern, habe beobachten können. Der Kern bekommt auch eine gut wahrnehmbare Membran, sobald er von der Säure getötet wird. Was das Aufhören der Plasmaströmung bei den Commelinaceehaaren betrifft, war dies in allen von mir untersuchten Fällen die erste Wirkung der Säure. Der Umschlag im Zellsaft fand gewöhnlich gleichzeitig mit dem Beginn der Kontraktion statt. In diesem Zeitpunkte muss ich aber im Gegensatz zu Klemm die grössten Teile des Plasmas inklusive Kern für tot oder wenigstens schwer beschädigt halten.

Die meisten untersuchten Säuren verhalten sich etwa gleich. Nur mit Ameisensäure und Essigsäure (die letztere vielfach in Fixierlösungen benutzt) habe ich keine oder doch keine beträchtliche Kontraktion gesehen.

Es wären noch die Desorganisationserscheinungen, die

durch Einwirkung von Alkalien zustande kommen, mit einigen Worten zu erwähnen.

»Die Desorganisation durch Alkalien beruht», schreibt Klemm S. 669, »im Wesentlichen darauf, dass abnorme Löslichkeit von Bestandtheilen des Protoplasmas Platz greift». Es tritt eine abnorme Vakuolenbildung auf, die das ganze Plasma zu einem den grössten Teil der Zelle füllenden Schaumgewebe gestalten kann. Kontraktion kommt häufiger als bei Säuren vor, was ohne Zweifel mit der geringeren Giftigkeit der Alkalien zusammenhängt. Dass die meisten Alkalien grosse Veränderungen im Zellsaft in Form von Ausscheidungen u. s. w. verursachen ist, seit langem bekannt. Siehe hierüber Arbeiten von Pfeffer, Bokorny, Czapek u. a.

Soweit meine nicht allzu zahlreichen Beobachtungen mit Alkalien, meist Kaliumhydroxyd, ausreichen, waren keine prinzipielle Unterschiede zwischen Säure- und Alkaliwirkung zu entdecken. Kontraktion der Vakuole und Quellung des Plasmas unter Bildung sekundärer Vakuolen traten in beiden Fällen auf, sobald eine gewisse Konzentration nicht überschritten wurde, und die Tötung folglich nicht zu schnell verlief. Es bestätigt sich also sowohl für Säuren als für Basen die Ansicht von Klemm (S. 666) »dass die Contraktion mehr ein Zeichen für das langsame Ableben des Plasmas ist, als ein Zeichen für das Ableben selbst». Auf die primäre Kontraktion der Vakuole kann ebenso wie bei den Säuren eine Ausdehnung folgen, sobald die Vakuolenwand eine grössere Permeabilität für gewisse Stoffe bekommen hat.

In den Staubfadenhaaren von *Zebrina pendula* bringt *KOH* (z. B. $\frac{1}{50}$ *GM*) zuerst die Plasmaströmung zum stehen. Auch wird der Kern mit Membranbildung getötet. Erst später treten Kontraktion der Vakuole und Umschlag im Zellsaft auf. Es ist also genau dieselbe Wirkung wie bei Säuren.

Hiervon unterscheidet sich die Wirkungsweise des Ammoniaks in einem wesentlichen Punkte. Zwar tritt auch hier oft Kontraktion der primären Vakuole oder der durch Spaltung dieser entstandenen, sekundären Vakuolen auf;

diese Erscheinung sowohl als der Umschlag im Zellsaft finden aber statt, während das Plasma lebhaft weiterströmt. Die Zelle war also lebend, was auch an dem Ausbleiben der Membranbildung um den Kern zu sehen war. Statt zu koagulieren schwillt der hyaline Kern ungeheuer an und wird beinahe unsichtbar. Diese sämtlichen Vorgänge sind, wenn das NH_3 in mässigen Konzentrationen verwendet wird, reversibel. Man dürfte nicht irre gehen, wenn man diese durch NH_3 hervorgerufenen Lebenserscheinungen, die Spaltung der primären Vakuole, die Kontraktion der Vakuolen und das Anschwellen des Plasmas und des Kerns als analog mit den seit langem bekannten und neulich von Åkerman[1]) (1917) in schönster Weise aufgeklärten Aggregationen in den Drüsenhaaren von Drosera betrachtet, auch wenn sie zu den durch KOH und Säuren verursachten nekrobiontischen Vorgängen teilweise recht deutliche Beziehungen aufweisen.

Die Permeabilität von Basen und Säuren.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, wie Säuren und Alkalien in einem bestimmten Konzentrationsgebiet ganz gewaltige Veränderungen in den Zellen zuwege bringen können. Werden nun die Verdünnungen genügend gross gewählt, so bleiben diese sichtbaren Desorganisationserscheinungen aus. Deshalb ist aber keineswegs gesagt, dass das Plasma überhaupt unbeeinflusst von der Säure oder Base bleibt. Im Gegenteil kann man mit Sicherkeit annehmen, dass direkt nicht zu beobachtende Prozesse vorsichgehen noch lange nachdem die Konzentration zu schwach geworden ist, um sichtbare Vorgänge hervorzurufen. Solche Veränderungen sind wahrscheinlich von der Art, nach der Elektrolyte gewöhnlich auf Kolloide einwirken: Adsorption an den Teilchen, Änderungen im elektrischen Ladungszustande, totale oder

---

[1]) In seiner Abhandlung 1915 erwähnt der Verfasser (S. 57.) er habe ausser bei *Drosera* auch bei anderen Objekten eine Volumenzunahme des Plasmas beobachtet, wenn es mit bestimmten Substanzen behandelt wurde.

partielle Ausflockung. Eins der ersten Zeichen, dass das Plasma z. B. durch einen Elektrolyten beeinflusst worden ist, pflegen Änderungen in der Permeabilität der Plasmahaut zu sein. Handelt es sich nun um die Durchlässigkeit der Plasmahaut für Säuren und Basen, die von jeher als gegen Kolloide besonders aktiv erkannt sind, so wird man leicht einsehen, wie unmöglich es ist zu entscheiden, ob eine konstatierte Durchlässigkeit für den Stoff normal besteht, oder ob sie vielleicht einer einstweilen, mag sein ganz harmlosen Beschädigung durch den Stoff selbst zuzuschreiben sei. Bei dieser Lage der Sache ist es von Wichtigkeit eine Grenze in der kontinuierlich steigenden Beschädigung aufzufinden, über der die Zellen als ernstlich beschädigt zu betrachten sind und unter der die mutmasslichen Änderungen im Plasma harmloserer Natur sind und sozusagen ins Gebiet der normalen Permeabilitätsschwankungen gehören. Die Grenze habe ich auf das Stadium verlegt, wo das Plasma keine normale Deplasmolyse mehr durchzumachen vermag. Ein Stoff, der in die Zelle eindringt ohne die Deplasmolyse zu vereiteln, wird also als normal permeabel betrachtet im Gegensatz zu dem, der nur nach nachweisbarer Beschädigung, eventuell erst nach Tötung abnorm permeiert.

Wir wollen nun erst die Durchlässigkeit der Protoplasten für Alkalien kurz besprechen, weil die Verhältnisse hier klarer als bei den Säuren liegen.

Seitens der meisten Botaniker werden die Alkalien als durch lebendes und unbeschädigtes Plasma permeabel betrachtet. Pfeffer erwähnt dies ausdrücklich (1877, S. 140) für NH_3, KOH und K_2CO_3. Ruhland (1913) macht einen Unterschied zwischen KOH, Tetrametylammoniumhydroxyd und Tetraetylammoniumhydroxyd einerseits und NH_3 andererseits insofern, dass jene deutlich langsamer permeieren als dieses. Eine Beschädigung des Plasmas durch OH-Ionen kann er sich aber in keinem Falle als Ursache der Diffusion denken. Nur Czapek (1910) beobachtete in den *Echeveria*-Zellen Niederschlag sofort mit NH_3, erst später und nach Beschädigung mit KOH.

Die Forscher, die mit tierischem Material arbeiteten, gelangten schon früh zu einer richtigen Auffassung. Hierzu hat sicher beigetragen, dass bei ihren Objekten eine eventuelle Beschädigung durch Sistierung der Bewegungen u. s. w. leichter zu konstatieren war. In den Fällen, wo die Autoren, wie z. B. Overton und Harvey, sich auch mit pflanzlichen Objekten beschäftigten, konnten sie eine weitgehende Übereinstimmung in Bezug auf die Permeabilität der Alkalien verzeichnen. Zum ersten Male hat wohl Overton (1896) auf die prinzipielle Verschiedenheit hingewiesen, die tatsächlich zwischen NH_3 und KOH hinsichtlich ihrer Permeabilität besteht. NH_3 gehört zu den am leichtesten, KOH zu den um schwersten permeablen Verbindungen, so lange es sich um lebendes Plasma handelt. Dem NH_3 nähern sich Aminbasen und viele freie Alkaloide, dem KOH quaternäre Ammoniumbasen.

Durch Harvey (1911) ist der scharfe Unterschied zwischen Basen die durch lebende Plasmahäute dringen und solche, die erst nach Beschädigung in die Zelle eintreten können, besonders stark betont worden. Zu der ersten Gruppe gehören schwache Basen wie NH_4OH und Amine, zu der zweiten stark dissoziierte Alkalien wie $N(C_2H_5)_4OH$, $NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$. Jene passierten (in $\frac{1}{40}$-n Lösungen benutzt) das Plasma der *Elodea*-Blattzellen in $\frac{1}{2}$—2 Min. und zwar unabhängig davon, ob die Zellen normal oder durch künstliche Eingriffe beschädigt worden waren, diese wurden erst nach 15—30 Min. in den gesunden Zellen nachweisbar. Waren aber die Zellen chloroformiert oder durch Erhitzung getötet oder durch Salze wie z. B. $NaCl$ beschädigt, so drangen die stark dissoziierten Alkalien etwa gleich schnell ein wie die schwachen. Dass die starken Basen erst nach Beschädigung des Plasmas diffundierten, konnte u. a. aus dem Aufhören der Bewegungen und Plasmaströmungen geschlossen werden.

Meine Experimente mit vielen pflanzlichen Objekten, die sich allerdings auf NH_3 und KOH beschränkten, können die Auffassung Overtons und Harveys in allem bestätigen. KOH muss eine ausserordentlich schwer permeable

Verbindung sein. Trotzdem, dass die meisten Anthocyane sehr empfindliche Indikatoren für *OH*-Ionen sind, ist es mir nicht gelungen eine normale d. h. ohne Beschädigung stattfindende Permeabilität des *KOH* sicher nachzuweisen. Die Versuche wo *Cyclamen*-Epidermiszellen nach 12 St. in $\frac{1}{100}$ *GM KOH* blau waren und doch plasmolysierten (S. 79), können allerdings in dieser Richtung gedeutet werden.

Wie bei den Basen, so hat man auch, wenn es die Säuren gilt, zweierlei Arten von Permeabilität zu unterscheiden, eine normale und eine abnorme. Beide können mit Beschädigung oder Tötung des Plasmas verknüpft sein, bei der ersteren ist die Beschädigung meist als eine Folge des Eindringens aufzufassen, bei der letzteren aber im Gegensatz das Eindringen als Folge der Beschädigung.

Unter den schwach dissoziierten Säuren sind zweifelsohne beide Arten von Permeabilität gut repräsentiert. Die starken Säuren dagegen zeigen an der Seite der abnormen wenn überhaupt nur eine sehr geringe normale Permeabilität. Die Säuren können somit in leichtpermeierende und schwerpermeierende eingeteilt werden mit Hinsicht darauf, ob sie eine überwiegende normale Permeabilität besitzen oder nicht.

Zu welcher Gruppe eine Säure gehört, kann man auf verschiedenen Wegen zu entscheiden versuchen. Einer ist die plasmolytische Methode.

Wenn eine Verbindung eine kräftige Plasmolyse verursacht, so kann sie nicht leicht permeabel sein. Geht die Plasmolyse ausserdem nicht in kurzer Zeit wieder zurück, so ist die Verbindung als schwer permeabel anzusehen. Unter den Säuren plasmolysieren mehrere gut, dringen also wenigstens nicht glatt ein. Ob sie zu den am schwersten eindringenden Stoffen gehören oder nicht entzieht sich deshalb der Beurteilung, weil ihre Giftigkeit ein eventueller Rückgang der Plasmolyse unmöglich macht. Ebenso können keineswegs nichtplasmolysierende Säuren ohne weiteres als leicht permeabel gelten, weil eine grosse Schädlichkeit die

plasmolytische Bewegung schon von Anfang an hat vereiteln können.

Wir haben gesehen, dass Zitronensäure und Milchsäure in molaren Lösungen in den Epidermiszellen von *Maranta* eine gute und zwar etwa gleich starke Plasmolyse zustande brachten. Durch de Vries' (1884) Versuche wissen wir ausserdem, dass Weinsäure und Äpfelsäure plasmolysieren, was ich auch gelegentlich gesehen habe. Dagegen tun es Ameisensäure und Essigsäure nicht. Die Ameisensäure wirkt ja auf alle Objekte stark giftig; die Essigsäure ist aber im allgemeinen nicht viel schädlicher als die Milchsäure. Dass jene leichter permeiert als diese ist jedoch deshalb nicht sicher, weil die Essigsäure auf eine ganz andere Weise als die Milchsäure giftig ist, d. h. durch die Eigenschaften ihrer undissoziierten Moleküle. Dies erschwert einen Vergleich. — Die plasmolytische Methode kann also keine weitere Auskunft geben, als dass Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, aber auch Milchsäure nicht leicht permeabel sind. Ein Unterschied zwischen Zitronensäure und Milchsäure tritt darin zutage, dass diese die Protoplasten viel schneller zerstört und eine Diosmose des Zellenfarbstoffs bewirkt, was durch eine leichtere Permeabilität bedingt sein könnte.

Die Methode des direkten Nachweises einer Verbindung in der Zelle ist von allen bei Permeabilitätsuntersuchungen angewandten die sicherste. Dass sie, was die Säuren betrifft, nur sehr lückenhafte Resultate geben kann, liegt in dem Mangel eines genügend empfindlichen Indikators. Um in kleinen, unschädlichen Mengen überhaupt mittels der Anthocyane nachgewiesen zu werden, muss eine Säure relativ stark dissoziiert sein. Die schwächer dissoziierten Säuren, unter denen man, nach den Ergebnissen bei den Basen zu urteilen, die am leichtesten permeierenden zu erwarten hätte, fallen deshalb leider bei den Versuchen weg. So kommt es, dass ich mit meiner Methode keine einzige Säure gefunden habe, die ich als leicht permeabel hätte bezeichnen können, obwohl es solche sicher gibt. Bei den meisten Anthocyan führenden Zellen habe ich überhaupt kein Eindringen der

von mir untersuchten Säuren durch unbeschädigtes Plasma beobachtet. Die negativen Versuche mit *Coccocypselum*, *Allium*, *Pulmonaria*, mit den *Commelinacee*-Staubfadenhaaren u. s. w. sind deshalb so ausführlich mitgeteilt worden, um zu zeigen wie irrig die frühere Auffassung von der leichten Permeabilität der Säuren ist. Dagegen gelang es, dank des relativ empfindlichen Rotkohlindikators, bei *Brassica* für viele Säuren eine wahrscheinlich normale Permeabilität nachzuweisen, d. h. eine solche, die wenigstens ohne tiefgreifende Veränderungen in der Plasmahaut zustande kommen konnte. Halten wir uns einstweilen zu den Versuchen mit *Brassica*.

Die Permeabilitätsverhältnisse bei diesem Objekte treten am klarsten in den Tabellen XXXIX bis XLIII (S. 53—59) zutage. Zur grösseren Übersichtlichkeit werden hier einige Ergebnisse graphisch wiedergeben.

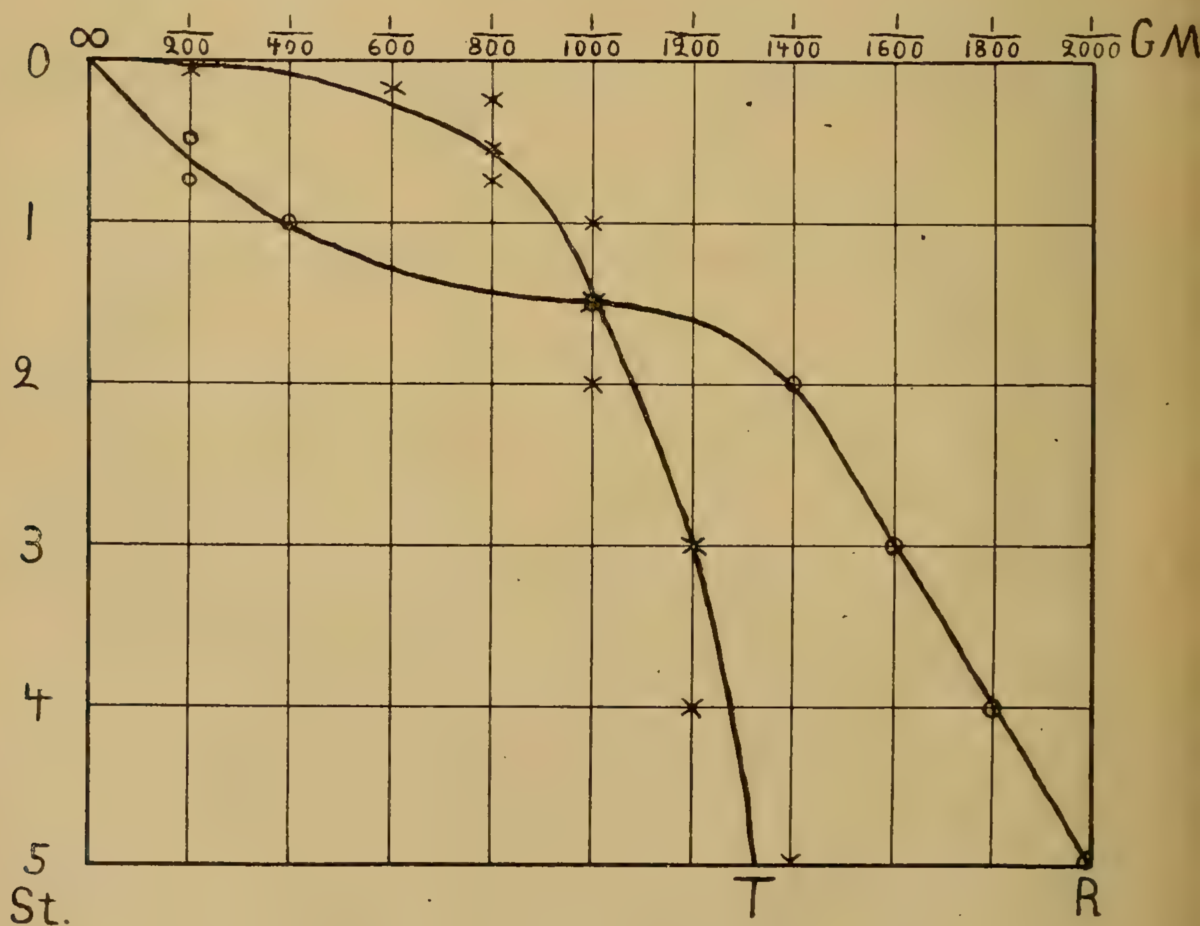


Fig. 1. Schwefelsäure.

Fig. 1 bezieht sich auf Tabelle XXXIX, Schwefelsäure. Die mit *T* bezeichnete Kurve zeigt die Grenze der auftretenden Beschädigung. Links von dieser Linie liegt also das Gebiet, wo alles tot oder beschädigt war. Die Kurve *R* gibt die Grenze des Umschlages an. Links von dieser Linie hatten die Zellen Umschlag in rot gegeben. Die Kurven schneiden sich, und so kommen zwischen den beiden Linien zwei Gebiete zustande, nämlich das bei kurzer Zeit und hoher Konzentration dadurch gekennzeichnet, dass die Zellen tot sind ohne Umschlag gegeben zu haben, und das bei längerer Zeit und niedriger Konzentration das durch lebende Zellen mit Umschlag karakterisiert wird.

Die entsprechenden Verhältnisse bei der Zitronensäure sind wahrscheinlich so aufzufassen, wie Figur 2 zeigt.

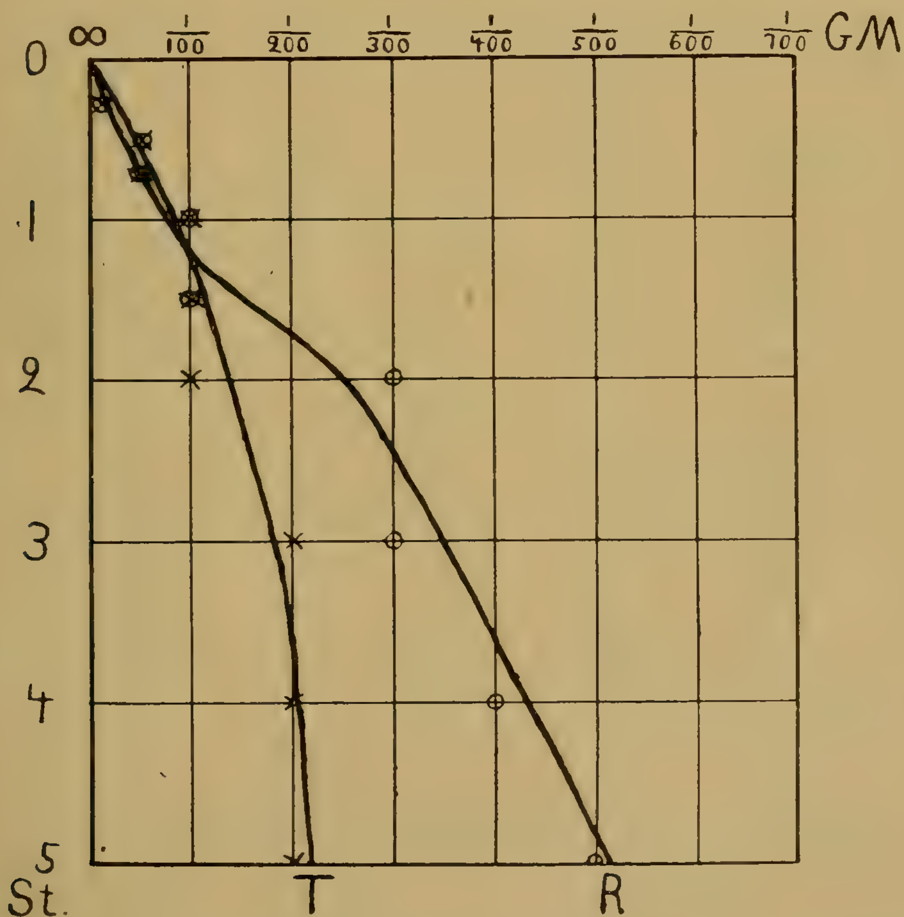


Fig. 2. Zitronensäure.

Zwar geht aus Tabelle XLIII nicht hervor, ob die Linien *T* und *R* sich schneiden. Andere Versuche bei kurzer Zeit und grösserer Konzentration haben aber ergeben, dass auch bei Zitronensäure Beschädigung vor dem Umschlage stattfinden kann.

Das Bild, das die Oxalsäure liefert, repräsentiert eine Zwischenform zwischen den Figuren 1 und 2. Hier hat man wie bei der Schwefelsäure ein deutliches Gebiet mit toten Zellen ohne Umschlag.

Milchsäure gibt aber ein ganz anderes Bild (Fig. 3).

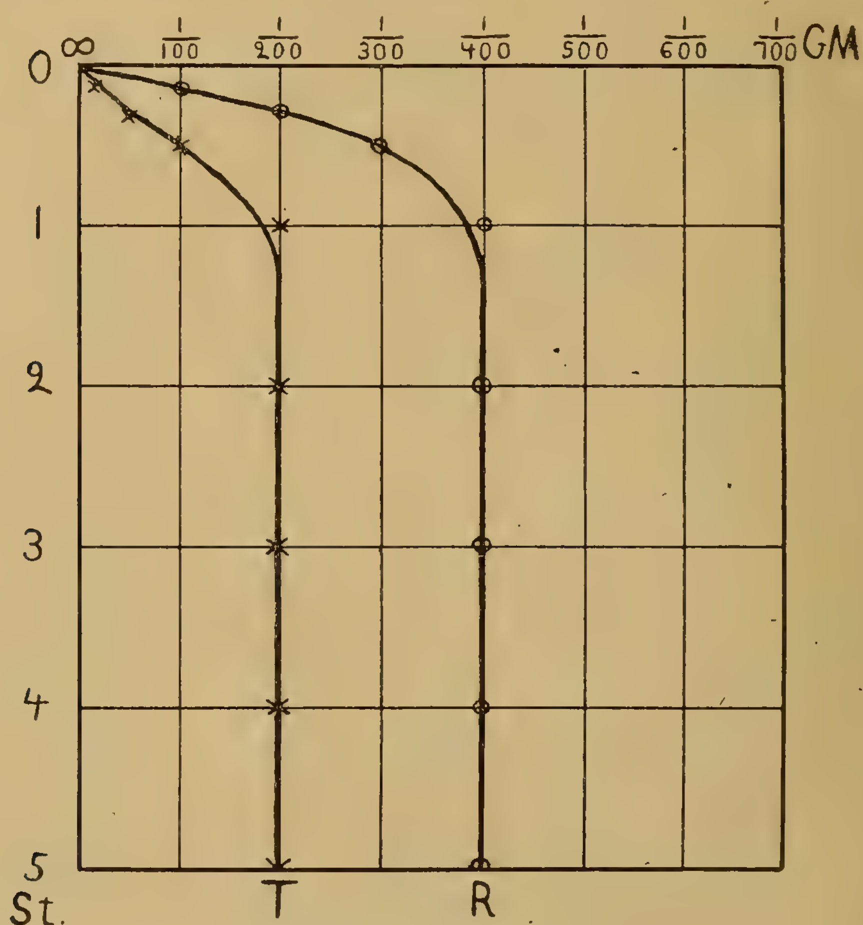


Fig. 3. Milchsäure.

Beschädigung ohne wenigstens gleichzeitigen Umschlag ist hier nicht beobachtet worden. Die Kurven *T* und *R* schneiden sich also nicht. In dem Gebiete zwischen den beiden Linien kann man immer Umschlag in lebenden Zellen bekommen.

Figur 4 schliesslich veranschaulicht die etwas unklaren Verhältnisse bei der Ameisensäure.

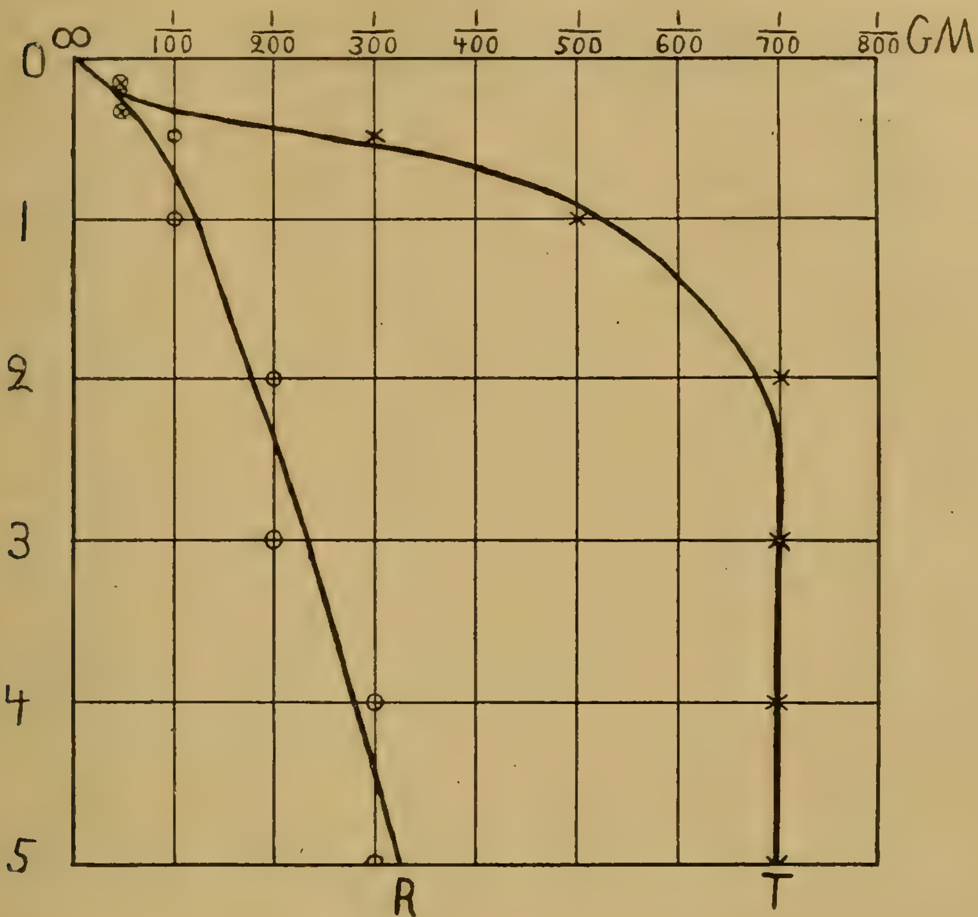


Fig. 4. Ameisensäure.

Wegen der speziell für Ameisensäure merkwürdig geringen Empfindlichkeit des Indikators erhält man hier nie rote, lebende Zellen. Die Umschlagskurve *R* verläuft dementsprechend immer links der Todeskurve *T*.

Als Typus einer schwer permeablen Säure, die hauptsächlich dank einer abnormen Permeabilität des Plasmas eindringt, kann die Schwefelsäure dienen. Die Beschädigung, die das Eindringen ermöglicht, tritt naturgemäss bei abnehmender Konzentration der Säure immer später auf. Nach Fig. 1, Kurve *T* zu urteilen hat aber die Kurve der eben nachweisbaren Beschädigung keinen gradlinigen Verlauf, sondern nähert sich asymthotisch nach längerer Zeit der Konzentration, die die Plasmahaut dauernd aushalten

kann. Ein solcher Verlauf der Kurve muss für eine Giftwirkung von aussen karakteristisch sein.

Kurve *R* des eben nachweisbaren Eindringens ist offenbar keine einheitliche. Ihr erster Teil veranschaulicht die abnorme Permeabilität, ihr zweiter (etwa von dem Schneidepunkt mit der *T*-Kurve ab) die normale [1]. In dem von Zeit und Konzentration bestimmten Gebiete, wo die Säure schädlich wirkt, scheint Kurve *R* sich asymthotisch einer gewissen Zeit zu nähern, nach der alle weiteren Konzentrationen gleich schnell eindringen sollten. Mit dem Austreten aus dem »schädlichen» Gebiet ändert sich aber der Verlauf und der Umschlag tritt wieder mit abnehmender Konzentration etwa nach einer gradlinigen Kurve immer später auf. Hier ist aber zu betonen, dass die Beobachtungen im »unschädlichen» Gebiet sehr durch den undeutlichen Umschlag (er ging bei *Brassica* nie über den rotvioletten Ton hinaus) erschwert wurden. Die unbeschädigte Plasmahaut kann nur sehr kleinen Mengen der Säure Durchgang gewähren. Diese Mengen sind um so kleiner und werden um so später im Zellsaft nachweisbar, je kleiner die Konzentration in der Aussenlösung war.

Im »schädlichen» Gebiete ist die Umschlagskurve ebenso wie die *T*-Kurve ein Ausdruck für einen gewissen Grad von Beschädigung. Bei hohen Konzentrationen finden wohl die die Deplasmolyse vereitelnde Beschädigung und das Eindringen der Säure gleichzeitig statt, bei etwas grösserer Verdünnung repräsentiert aber jene einen geringeren Grad von Beschädigung als dieses, d. h. die Deplasmolyse wird viel früher unmöglich gemacht, als der Umschlag zu sehen ist. Das Plasma kann also nachweisbar beschädigt sein und doch der Säure Widerstand leisten. Hier ist daran zu denken, dass die Säure, um in der Zelle sichtbar zu werden, nicht nur die äussere Plasmahaut, sondern auch die Vakuolenhaut passieren muss. Vielleicht ist die Zeit, die zwischen der ersten nachweisbaren

---

[1]) Ob diese Permeabilität wirklich eine ursprüngliche ist oder auf geringfügigen Veränderungen in der Plasmahaut durch die Säure beruht, ist unmöglich zu entscheiden. Siehe hierzu S. 90.

Beschädigung und dem Umschlag verstreicht, gleich der, welche die Säure zur Destruktion der Vakuolenwand nötig hat.

Prinzipiell wie die Schwefelsäure verhalten sich viele sowohl anorganische als organische Säuren. Zwar sind von ihnen nur Salzsäure, Oxalsäure und Zitronensäure eingehender untersucht worden. Es leidet aber keinen Zweifel, dass auch Phosphorsäure, Weinsäure und Äpfelsäure als sehr schwer permeable Verbindungen zu betrachten sind, die hauptsächlich nur dank einer abnormen Permeabilität einzudringen vermögen. Eine unbedeutende normale Permeabilität ist bei unschädlichen Verdünnungen anzunehmen. Übrigens bewirken selbstverständlich Lösungen verschiedener schwerpermeablen Säuren sehr verschieden rasch die Veränderungen im Plasma, die zur abnormen Permeabilität führen. Im allgemeinen ist für die Schnelligkeit die *H*-Ionenkonzentration entscheidend. Aber auch individuelle Eigenschaften der Säure können mitwirken. So verhalten sich z. B. Phosphorsäure und Zitronensäure darin gleich, dass sie sehr spät eindringen und dass sehr bald darnach die Protoplasten auch für hochmolekulare Stoffe z. B. die Farbstoffe des Zellsafts durchlässig werden. Entweder dringen diese beiden Säuren erst auf einem vorgeschrittenen Stadium der Desorganisation ein, oder sie besitzen das Vermögen, einmal in die Zellen gelangt, die Zerstörung schnell weiterzuführen.

Eine Säure ist wohl nie auf direktem Wege einwandfrei als leicht permeierend bekannt geworden. Die Ursachen hierzu sind in den S. 93 erwähnten Schwierigkeiten zu suchen. Doch kann man sich gut vorstellen, wie sich eine solche Säure im Vergleich mit den oben behandelten schwer permeablen verhalten würde. Aus der leichten Permeabilität folgt, dass ein Ausgleich der Säurekonzentrationen aussen und innen schnell zustande kommen muss. Eine leicht permeable Säure muss also sehr bald den Höhepunkt sowohl der Beschädigung als eines eventuellen Umschlages bei Konzentrationen erreichen, die überhaupt zu diesen Erscheinun-

gen führen können [1]). Da aber einige Säuren, die ich darauf hin untersuchen wollte, keinen brauchbaren Umschlag gaben, versämmte ich leider die Beschädigung näher zu verfolgen.

In diesem Zusammenhange sei auf die Studien von Waterman (speziell 1914) hingewiesen. Unter vielen geprüften schwächeren organischen Säuren hat er einige sehr giftig für *Penicillium glaucum* gefunden, was er als ein Zeichen für schnelle Permeabilität durch die Plasmahaut deutet, zumal da die fraglichen Säuren einen grossen Teilungsquotient Öl : Wasser haben. Zu den am leichtesten eindringenden gehören nach ihm Benzoesäure und Salizylsäure. Hiermit stimmen die Ergebnisse von Harvey (1914 II) bei der Holothurie, *Stichopus ananas* überein. Ich habe zwar bei diesen Säuren kein Eindringen direkt konstatieren können; ihre ausnahmslos grosse Giftigkeit kann ich aber bestätigen. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass die Schädlichkeit dieser und vieler anderen schwächeren Säuren z. B. der höheren Fettsäuren auf die Leichtigkeit zurückzuführen ist, mit der ihre Moleküle die Plasmahaut passieren. Waterman hat alle Abstufungen der Giftigkeit gefunden und sieht hierin ein Mass für die grössere oder kleinere Permeabilität [2]), vorausgesetzt dass die Säure so schwach ist, dass die ziemlich hoch liegende kritische *H*-Ionenkonzentration für *Penicillium* nicht erreicht wird.

Zwischen schwerpermeablen und leichtpermeablen Säuren gibt es, wie gesagt, sicher alle Übergänge. Eine Mittelstellung nimmt gewissermassen die Milchsäure ein. Sie nähert

---

[1]) Die *R*- und *T*-Kurven würden einen ähnlichen Verlauf nehmen, wie in Figur 3 S. 96. Nur müssten sie viel früher senkrecht und geradlinig werden.

[2]) Streng kann die Parallelität zwischen Schädlichkeit und Vermögen zum Eindringen nie werden, weil ja verschiedene Säuren, nachdem sie eingedrungen sind, in verschieden hohen Konzentrationen im Plasma oder Zellsaft geduldet werden können. Auch die leichtere oder schwerere Beseitigung der verschiedenen Verbindungen etwa durch Verbrauch wirkt störend ein. — Noch besteht die theoretische Möglichkeit, dass die Moleküle einer schwachen Säure ohne einstweilen einzudringen der Plasmahaut von aussen schaden könnten.

sich jedoch mehr den schwerpermeablen; sie plasmolysiert, und sie war bei den meisten Objekten nicht ohne Beschädigung in den Zellen nachzuweisen. Ein Blick auf Figur 3 (S. 96) die sich auf *Brassica* als Objekt bezieht, zeigt aber, dass ein Unterschied gegenüber den schwerpermeablen Säuren vorhanden ist. Ohne Zweifel begegnet man auch hier bei den höheren Konzentrationen einer abnormen Permeabilität, bei zunehmender Verdünnung tritt diese aber ziemlich bald gegen die normale zurück. Auch zeigen die nach 1 St. senkrecht verlaufenden Kurven, dass nach dieser Zeit ein Gleichgewicht erreicht ist, das wahrscheinlich in einem Ausgleich zwischen den Säurekonzentrationen der Aussen- und Innenlösungen besteht.

Etwa wie die Milchsäure dürften sich die Gallussäure und die Chinasäure verhalten [1]), wenn sie auch nicht näher untersucht wurden.

Die Stellungen der Ameisensäure und Essigsäure sind nicht klar. Dass sie sich von den schwerpermeablen deutlich unterscheiden, beweist schon ihr Unvermögen Plasmolyse zu verursachen. Wahrscheinlich sind sie aber nicht sehr leicht durch unbeschädigtes Plasma permeabel. Kurve *T* der Ameisensäure (Fig. 4, S. 97) weist wenigstens nicht darauf hin. Vielleicht dringen sie dank einer abnormen, durch die Giftwirkung der Moleküle auf die Plasmahaut zustande kommenden Permeabilität ein.

Nach meinen Untersuchungen müssen also im Gegensatz zu den bisher unter den Botanikern (P f e f f e r, R u h l a n d u. a.) häufigen Ansichten die gewöhnlichsten, sowohl anorganischen als organischen Säuren als schwerpermeabel gelten. Hiermit schliesse ich mich einer Auffassung an, die in den nicht zu zahlreichen Arbeiten der Tierphysiologen vertreten wird. O v e r t o n (z. B. 1902) hat hier wieder zu

---

[1]) Diese werden von R u h l a n d (1914 I) als leicht aufnehmbar speziell hervorgehoben.

erst das Richtige getroffen, in dem er besonders die anorganischen Säuren als schwer resp. nicht permeierend betrachtete, während er vielen organischen Säuren eine variierende Permeabilität auf Grund der Eigenschaften ihrer undissoziierten Moleküle zuerkannte. Weiter zeigte Bethe einwandfrei, dass der Salzsäure keine nachweisbare Eindringlichkeit in die lebenden Gewebe von Medusen zukam. Am wertvollsten ist aber meiner Ansicht nach die Untersuchung von Harvey: »The permeabilität of cells for acids», worin er mit Hilfe eines in dem Epithel der Viscera einer Holothurie, *Stichopus ananas* vorkommenden Farbstoffs die Impermeabilität der meisten Säuren ausser der Salicyl- und Benzoesäure, möglicherweise der Valeriansäure feststellen konnte. Seinen Anseinandersetzungen kann ich mich der Hauptsache nach wöllig anschliessen.

Es ist also nachgewiesen, das hinsichtlich der Permeabilität der Säuren wenigstens keine prinzipiellen Unterschiede zwischen pflanzlichem und tierischem Plasma bestehen, wie man bis jetzt gezwungen war anzunehmen. (Höber 1914.)

Diese Auffassung von der schweren Permeabilität der gewöhnlichsten Säuren stimmt auch viel besser mit den alten Befunden der Planzenphysiologie überein. Die Säfte der meisten Zellen halten sich ja dauernd sauer unabhängig von der Reaktion der Transpirationsflüssigkeiten (Siehe z. B. Sachs 1862), und seit Pfeffers (1886—1888) und Schwarz' (1892) Untersuchungen wissen wir, dass saure Zellsäfte neben neutralem oder meist sogar schwach alkalischem Plasma bestehen können. Dies wäre zweifelsohne schwer zu erklären, wenn die Pflanzensäuren leicht die Plasmamembrane durchdringen könnten. Pfeffer denkt sich, dass die Säuren nicht frei seien, sondern als saure Salze vorkämen, und Ruhland (1914 I, S. 435) will sogar das »lebende» oder aktive Albumin im Sinne Loews u. Bokornys (1887) beim Zurückhalten der Säuren zur Hilfe heranziehen. Mit der Erkenntnis, dass die fraglichen Ver-

bindungen äusserst schwer, wenn überhaupt die Plasmahäute passieren, fällt das Bedürfnis nach solchen mehr oder weniger unsicheren Erklärungen weg [1]).

Bemerkungen zur Theorie der Permeabilität.

In der äusseren Plasmahaut und der Vakuolenhaut hat man die über die Permeabilität entscheidenden Teile der Zelle zu erblicken. Sie sind so dünn, dass sie sich jedem anatomischen oder chemischen Studium über ihren Bau und ihre Zusammensetzung entzogen haben. Um so mehr haben sie zu Spekulationen und Theorien eingeladen [2]), über deren Wert wohl eine Entscheidung unmöglich zu treffen ist. Was wir sicher annehmen dürfen ist, dass diese Membranen kolloider Natur sind, also disperse Systeme repräsentieren, die aus einem Dispersionsmedium und darin dispergierten Teilchen einer oder mehrerer Arten und von variierender Grösse bestehen.

Es gibt also zwei Wege, auf denen ein Stoff durch die Membran kommen kann: durch Lösung in dem Dispersionsmittel, das ununterbrochen von aussen nach innen leitet, oder durch Lösung in die Teilchen oder Adsorption an ihnen, die bei ihren Bewegungen sich berühren und den Stoff weitergeben. Ziehen wir einstweilen nur die erste Möglichkeit des Durchdringens in Betracht.

Die erste Bedingung, die ein Stoff erfüllen muss, um durch das Dispersionsmedium zu gelangen, ist, dass er selbst nicht in zu grob disperser Form auftritt, d. h. wenn er gelöst ist, dürfen seine Teilchen nicht eine bestimmte, von den Zwischenräumen zwischen den Membranteilchen abhängige Grösse überschreiten. In zahlreichen Publikationen hat Ruhland [3]) gezeigt, wie die Plasmahaut ebenso gut wie

[1]) Es sei hiermit keineswegs gesagt, dass nicht die Säuren teilweise an Stoffen in den Zellen gebunden sein könnten. Man denke nur an die rotgefärbte Verbindung zwischen Säure und Anthocyan.

[2]) Solche finden sich z. B. in den Arbeiten von Pfeffer, Overton, Nathansohn, Ruhland, Czapek, Lepeschkin.

[3]) Auch Evans, Schulemann und Wilborn sehen in dem Eindringen saurer Farbstoffe in tierische Zellen haupsächlich eine physikalische

ein Gelatinegel als Ultrafilter gegenüber kolloiden Lösungen von Farbstoffen, Enzymen, Alkaloidbasen u. s. w. tätig ist. »Alle Farbstoffe mit einem kleineren Kapillarquotienten als 0,70 werden nicht vital aufgenommen». (Ruhland 1912 II, S. 396.) Die Stoffe, die einen höheren Quotienten besitzen, also höher dispers sind, dringen aber deshalb nicht alle leicht ein, was ja schon eine Erinnerung an die molekül- und iondispersen Lösungen lehrt. Nicht einmal Kolloide permeieren immer, wie Höber und Nast gezeigt haben, obwohl sie genügend hoch dispers sind. Ruhlands Ultrafilterregel ist also an und für sich nicht zur Erklärung ausreichend.

Eine zweite ebenso wichtige Bedingung für die Permeabilität durch das Dispersionsmedium ist die Löslichkeit des permeierenden Stoffes in diesem. Allbekannt ist die Lipoidtheorie von Overton, die verlangt, dass ein Stoff in der Plasmamembran, die der Verfasser sich als mit Lipoiden, näher cholesterinartigen Stoffen impregniert denkt, löslich sein muss, um eindringen zu können. Tatsächlich scheinen alle Stoffe, die ein Teilungsverhältnis Öl: Wasser zugunsten des ersteren haben, leicht zu permeieren. Bis jetzt ist wohl keine Verbindung bekannt, deren Permeabilität nicht durch geringe Dispersität gestört wird, die beträchtlich öllöslich wäre und doch nicht permeierte [1]). Dagegen gibt es zahlreiche Stoffe, und unter diesen eben die für die Ernährung wichtigsten, die als lipoidunlöslich gelten und doch einzudringen vermögen. Diese Fälle sind vielfach gegen die Lipoidtheorie angeführt worden.

Höber, der eifrigste Verteidiger der Lipoidtheorie, umgeht die Sache so, dass er den Zellen neben der physikalischen, durch Lipoide ermöglichten Permeabilität noch eine physiologische zuschreibt, die keine einfache Lösungserscheinung wäre, son dern auf einer aktiven

---

Erscheinung, die auf Grund der Diffusibilität dieser Stoffe durch Gelatine in gewissem Grade vorauszusagen ist.

[1]) Die wenigen Farbstoffe, die nach Ruhlands auch durch Höber bestätigten Experimenten lipoidlöslich sind und nicht eindringen, dürften auch in den Lipoiden zu wenig dispergiert sein.

Tätigkeit des Plasmas beruhe (1909 u. 1914). Eine solche nichts besagende Annahme scheint mir aber auch von dem Standpunkte der Lipoidtheorie aus kaum notwendig.

Wie es keinen Stoff gibt, der nicht in Wasser, wenn auch unmessbar, löslich wäre, so gibt es sicher auch keinen absolut lipoidunlöslichen Stoff. Nachdem die Löslichkeit so gering geworden ist, dass sie sich dem Analytiker entzieht, braucht sie doch nicht für die Planze belanglos zu sein. Wenn nur durch einen stätigen Verbrauch dafür gesorgt wird, dass in der Plasmahaut nie Sättigung erreicht wird, können allmählich beliebig grosse absolute Mengen sogar eines sehr schwerlöslichen Stoffes durch die Haut passieren. Die Lipoidtheorie bedarf also meiner Ansicht nach einer Modifikation insofern, als bei Stoffen ohne bedeutende Lipoidlöslichkeit der Schwerpunkt beim Entscheiden über Aufnahme oder Nichtaufnahme auf die den Verbrauch verursachenden Faktoren und nicht auf die Lipoidlöslichkeit selbst verlegt wird. Der Kern der Lipoidtheorie, die Auffassung der Permeabilität als eine Lösungserscheinung wird davon nicht berührt. Der die Aufnahme erlaubende Verbrauch kann auf verschiedene Weise stattfinden. Hier nur ein paar Beispiele: Basische Farbstoffe dringen ein, weil sie Gerbstoffsalze in der Vakuole bilden (P f e f f e r, 1886—1888); Zitronensäure dringt ein, weil sie mit diesen Salzen reagiert (P f e f f e r, daselbst); *Ca*-Salze permeieren, weil sie mit der Oxalsäure in der Zellsaft unlösliches *Ca*-Oxalat bilden (O s t e r h a u t, 1910) u. s. w. Schliesslich ist auch die normale Bearbeitung der Nährstoffe durch das Plasma immer eine Garantie dafür, dass diese, wenn vorrätig, in gewünschten Mengen durch die Plasmahaut transportiert werden. Auf diese Weise kann man die Aufnahme jedes beliebigen Stoffes dank seiner, wenn auch sehr geringen, Lösligkeit in der Plasmahaut verstehen.

Bis jetzt ist nur von der Permeabilität durch das Dispersionsmedium die Rede gewesen. Ist aber ein Stoff in der dispersen Phase, d. h. in den Teilchen oder Tröpfchen löslich, so kann dieselbe Beweisführung gelten. Die Teilchen nehmen den Stoff auf und geben ihn bei ihren Zusammen-

stössen an andere Teilchen wieder ab. Durch diesen Transport kann also auch ein, wenn auch kein glattes Eindringen stattfinden.

Ausser dass die Teilchen die Rolle eines Lösungsmittels für die permeierenden Stoffe spielen können besteht noch die Möglichkeit, dass sie, wenn sie überhaupt von Bedeutung sind, als Adsorbens dienen. Die Permeabilität als eine Adsorptionserscheinung aufzufassen ist auch zur Zeit unter den Botanikern häufig (besonders Czapek und seine Schüler), während die Tierphysiologen (Höber, Vernon u. a.) sich im allgemeinen der Overton'schen Lösungstheorie anschliessen. Da die Adsorption eine Oberflächenerscheinung ist, wird es sich empfehlen erst der Bedeutung zu gedenken, die diese Erscheinungen für die Stoffaufnahme haben können.

Ein gelöster Stoff kann bekanntlich entweder oberflächenaktiv sein, d. h. er wird positiv adsorbiert und setzt, sich an der Oberfläche anhäufend, die Spannung dieser herab, oder er ist oberflächeninaktiv: er wird negativ adsorbiert, hat an der Oberfläche eine geringere Konzentration als innen und übt auf die Oberflächenspannung des Lösungsmittels keinen Einfluss aus. (Freundlich).

Zwischen der Plasmahaut und der umgebenden Lösung existiert nun eine Grenzfläche, wo sich oberflächenaktive Stoffe von beiden Seiten anhäufen müssen. J. Traube hat in zahlreichen Schriften darauf hingewiesen, dass ein Stoff um so leichter permeiert, je oberflächenaktiver er ist, und behauptet, dass dieser Parallelismus mehr stichhaltig wäre als die Overtonsche zwischen Permeabilität und Lipoidlöslichkeit. Es ist ja einleuchtend, dass eine Verbindung, die sich an der Plasmahaut ansammelt, viel energischer wirken und sich im Vergleich mit inaktiven Stoffen so verhalten muss, als ob sie in grösserer Konzentration geboten wäre. Dass sie aber deswegen eindringen müsste, ergibt sich hieraus nicht mit Notwendigkeit. Traube hat deshalb das Wort »Haftdruck» eingeführt und will damit sagen, dass ein Stoff in einer Lösung festgehalten wird, solange ihre Oberflächenspannung höher ist als die der angrenzenden

Lösung. Wird die Spannung aber niedriger, so muss der Stoff dank des höheren Haftdruckes der angrenzenden Lösung in diese hinübertreten. So würde es verständlich sein, dass eben oberflächenaktive Stoffe permeieren und zwar mit einer Leichtigkeit, die im Verhältnisse zu ihrer Oberflächenaktivität steht. Traube geht aber noch weiter. Er will alle Lösungprozesse in engen Beziehungen zu den Oberflächenerscheinungen gebracht sehen. Ein Stoff wäre in einem anderen löslich, wenn sein Haftdruck, d. h. sein Vermögen seine äussersten Teilchen festzuhalten, kleiner ist als der des Lösungsmittels. Für den Biologen lohnt es nicht sich über diese Lösungstheorie zu äussern, ehe die Physiker ihr letztes Wort gesagt haben. An Einwendungen dagegen scheint es aber nicht zu fehlen (Siehe z. B. Bubanovic 1912). Mir ist nur, als ob Traubes Häftdruckstheorie nicht gegen die Lipoidlöslichkeitstheorie von Overton ausgespielt werden könnte, da sie ja auch mit der Löslichkeit in der Plasmahaut unter der Bezeichnung einer Oberflächen- oder Haftdruckserscheinung rechnet.

Unabhängig davon, ob ein Eindringen in oben erwähnter Weise stattfindet oder nicht, muss ein oberflächenaktiver Stoff immer an die Plasmahaut adsorbiert werden. Diese äussere Adsorption (Porenadsorption, Czapek 1915, S. 91) genügt an und für sich schon, um viele Ergebnisse zu erklären, wo die Autoren nach Eintauchen von Gewebestücken, die ja eine beträchtliche adsorbierende Oberfläche besitzen, in eine Lösung eine Abnahme der Konzentration gewisser darin gelöster Stoffe konstatieren konnten. Dies gilt besonders von den Versuchen vieler englischer und amerikanischer Forscher (Stiles and Jørgensen 1915, True and Bartlett 1915, Hind 1916, Brown and Tinker 1916), die die Aussenlösung mittels Messungen des elektrischen Widerstandes oder der elektromotorischen Kräfte (Methoden, die ja beide sehr empfindlich sind) analysierten. Eine solche Adsorption (die Verfasser sprechen durchweg von Absorption) braucht also gar nicht mit einer Aufnahme in die Zellen verknüpft zu sein. Es gibt aber, abgesehen von der Haftdrucktheorie, noch eine Möglichkeit für adsorbier-

bare Stoffe wirklich durch die Plasmahaut zu passieren, nämlich wenn sie an den beweglichen Teilchen der Haut adsorbiert und von diesen weitergegeben werden (Kolloidadsorption). Diesem Wege schreiben besonders Czapek und seine Schüler eine grosse Bedeutung zu. Eine solche Art der Aufnahme ist aber nicht immer von einer echten Lösungserscheinung gut zu unterscheiden.

Bis jetzt haben wir einen wichtigen Faktor bei den Beziehungen zwischen Plasma und Aussenlösung ausser acht gelassen, nämlich die elektrischen Eigenschaften der Plasmakolloide und der permeierenden Stoffe. Die Eiweisstoffe sind ausserordentlich schwach ionisierte, amphotere Elektrolyte. Nach Pauli soll eine Eiweisslösung, die durch Dialyse möglichst vollständig von Elektrolyten befreit wurde, praktisch elektrisch neutral sein. Die Teilchen der Plasmakolloide und wahrscheinlich auch die der Plasmahaut im besonderen sind aber gewöhnlich dank der Anwesenheit negativer Ionen schwach negativ geladen. Diese negative Ladung der Plasmahautteilchen ist von fundamentaler Bedeutung für das Verhalten der Protoplasten gegen ionisierte Stoffe.

Kommen positiv geladene Ionen in die Nähe der negativ geladenen Plasmahautteilchen, so werden sie herangezogen, d. h. elektrisch adsorbiert. Hierdurch werden die Plasmateilchen allmählich elektrisch neutral (der isoelektrische Punkt des Kolloids wird erreicht). Ist der Ion unabhängig von seiner Ladung adsorbierbar, so kann das Plasma positiv umgeladen werden. War der Ion, der mit den ursprünglich negativen Teilchen in Berührung kam, negativ, so erfolgt ein Abstoss oder unter Umständen eine Adsorption, abhängig davon, ob die elektrische Repulsion oder die unelektrische Adsorbierbarkeit des Ions stärker ist. Auf diese Weise kann also das Plasma wohl stärker negativ geladen, nie aber umgeladen werden.

Da nun verschiedene Ionen verschieden energisch adsorbiert werden und sich gegenseitig verdrängen können, entstehen die verwickelten Erscheinungen der antagonistischen Ionenwirkungen, die eine reiche Litteratur veranlasst haben, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann. Es

sei nur auf die Arbeiten z. B. von Benecke, Fluri, Szücs, Osterhaut, Pantanelli, Stiles and Jorgensen 1914, Fenn und Devaux hingewiesen.

Wie man schon dieser kurzen Übersicht entnehmen kann, müssen immer Elektrolyte, wenn sie in Berührung mit der Plasmamembran kommen, nicht unbedeutende Veränderungen in den Kolloiden verursachen. Eine Herabsetzung der Ladung bedeutet eine grössere Gefahr für Ausflockung, eine Geneigtheit, die am isoelektrischen Punkte am stärksten ist. Eine Erhöhung der Ladung dagegen befördert die Stabilität, die Quellbarkeit und Viscosität der Kolloide. Diese Veränderungen äussern sich bei den Protoplasten u. a. in Permeabilitätsschwankungen, sei es dass der Durchtritt für gewisse Stoffe erleichtert, sei es dass er erschwert wird. Beispiele für beide finden wir in den Arbeiten von Lundegårdh, Endler, Krehan und anderer.

Nachdem wir die verschiedenen Wege kurz besprochen haben, auf die sich der Durchtritt der Stoffe denken lässt, wollen wir jetzt erwägen, welche Art von Permeabilität für bestimmte Gruppen von Verbindungen am wahrscheinlichsten ist.

Denken wir erst an Stoffe, die schwer lipoidlöslich und oberflächeninaktiv sind und die also nicht positiv adsorbiert werden können. Als Typus diene der Rohrzucker. Solche Verbindungen sind ja im allgemeinen auch äussert schwer permeabel, aber eine Überlegung gibt mit Notwendigkeit an die Hand, dass sie unter Umständen die Plasmahäute durchwandern müssen. Hier lassen uns die Theorien des Haftdrucks und der Adsorption im Stiche. Dagegen ist es gut möglich diese fakultative Permeabilität auf Grund einer geringen Löslichkeit in der Plasmahaut zu erklären, wobei ein Verbrauch in Form von Polymerisation, Spaltungen u. s. w. für die Zufuhr immer grösserer Mengen gemäss dem Massenwirkungsgesetz sorgt.

Bei Stoffen, die merklich lipoidlöslich und oberflächenaktiv sind (diese beide Eigenschaften verlaufen meist parallel), finden ohne Zweifel, wie es den Arbeiten von J. Traube, Czapek, Loewe u. a. zu entnehmen ist, Adsorp-

tionserscheinungen in bedeutendem Masse statt. Wegen der Schnelligkeit, mit der die Adsorbtionen vorsichgehen, ist es natürlich, dass sie sich bei Experimenten in erster Linie durch eine typische Isotherme kundgeben, wobei eventuelle gleichzeitig, aber langsamer verlaufende Lösungs- oder Absorbtionserscheinungen verdeckt und übersehen werden. Ob nun die eine oder andere Art der Aufnahme massgebend ist, ist schwer zu entscheiden. Sehr möglich ist schon die Überladung der Plasmateilchen mit Adsorbendum zum Zustandebringen der schädlichen Einwirkungen wie Narkose, Exosmose u. s. w. genügend. Jedenfalls muss man aber auch mit einer Löslichkeit, sei es eine echte, sei es eine kolloide, in der Plasmahaut rechnen.

Obwohl die typischen Elektrolyten, die Neutralsalze, weder nennenswert lipoidlöslich, noch oberflächenaktiv sind, nehmen sie wegen ihrer Fähigkeit als Ionen elektrisch adsorbiert zu werden eine Sonderstellung ein.

Stark ionisierte Stoffe sind ausnahmslos schwer, wenn auch unter Umständen merklich permeabel. Die s. g. Intrameabilität von besonders KNO_3 wurde schon von J a n s e nachgewiesen. Neulich hat F i t t i n g (1914) die Aufnahme von Salzen in die lebende Zelle eingehend studiert und für die Alkalisalze eine anfangs nicht unbedeutende, später aber immer mehr abnehmende Permeabilität konstatiert, wogegen für Erdalkalisalze kein Eindringen zu konstatieren war.

Wie man sich nun diese Aufnahme oder Nichtaufnahme vorstellen soll, gehört zu den schwierigsten Problemen der Zellenphysiologie. Die experimentellen Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen (N a t h a n s o h n, M e u r e r, P a n t a n e l l i u. s. w.), die eine ungleiche Ionenaufnahme zu Tage gebracht haben, sind zweifelsohne als Ionenadsorptionen zu verstehen. Auf diese komplizierten Fragen näher einzugehen würde zu weit führen. Es sei nur auf die Arbeit von P a n t a n e l l i (1914) hingewiesen, wo die Ionenaufnahme mit Beachtung der reichen Literatur besprochen wird. Ich will nur noch einmal betonen, dass alle Ionenadsorptionen mit Veränderungen in der Plasmahaut verbunden sind, die die ursprüngliche Permeabilität in der einen oder anderen

Richtung verschieben. Auch sind reine Salzlösungen noch in ziemlich kleinen Konzentrationen für die Objekte meist nicht völlig harmlos. Nur die s. g. ausgeglichenen Lösungen (balanced solutions) z. B. das Meereswasser, deren Prinzip ist, dass ihre verschiedenen Bestandteile sich bei der Adsorption gegenseitig verdrängen, werden längere Zeit vertragen. Es muss also fraglich bleiben, in wie weit der Weg der Ionenadsorption, der ja nicht zu leugnen ist, für die normale Aufnahme der Elektrolyten in Betracht kommt.

Dagegen besteht auch für die am stärksten dissoziierten Salze die schon oft erwähnte Möglichkeit dank einer geringen Löslichkeit ihrer in sehr geringer Konzentration vorhandenen Moleküle in die Zelle zu gelangen.

Wenn auch also für die verschiedenen Gruppen von Stoffen verschiedene Wege zum Zellinneren offen sind, so ist es jedoch wahrscheinlich, dass sie alle auf dieselbe Art und Weise eindringen. Dies scheint aus einer Arbeit von Helene Nothmann-Zuckerkandl (1915) hervorzugehen, nach der so verschiedenartige Verbindungen wie einwertige Alkohole, Neutralsalze und Zuckerarten sich gegenseitig in ihren Wirkungen auf die lebende Planzenzelle entweder verstärkten oder abschwächten [1]). Der einzige Weg aber, der allen diesen Stoffen gemeinsam sein kann, ist der durch Auflösung in der Plasmahaut.

Unter den Säuren und Basen gibt es lipoidleichtlösliche und schwerlösliche, oberflächenaktive und inaktive, schwach ionisierte und stark ionisierte Verbindungen. Wie sind nun ihre Permeabilität oder Impermeabilität zu verstehen?

Denken wir erst an die Basen.

Das Kaliumhydroxyd ist lipoidschwerlöslich, oberflächeninaktiv und praktisch vollständig dissoziiert. Es dringt, wenn überhaupt, äusserst schwer in die Zellen ein. Durch

[1]) Nach Lepeschkin (1911, II) dringen Salze und Narkotica auf denselben Weg in die Zelle. Dieselbe Ansicht äussert Krehan, obwohl er sich die Erscheinung als eine Adsorption denkt.

Ionenadsorption ist offenbar für diesen Stoff ein normales Eindringen unmöglich. Wenn die *OH*-Ionen aber in genügend hoher Konzentration anwesend sind, können sie eine abnorme Permeabilität verursachen, in dem sie wahrscheinlich die Quellbarheit der Plasmahautkolloide bis zu einem schädlichen Grade erhöhen.

Das Ammoniumhydroxyd ist lipoidlöslich (wahrscheinlich wegen der in der Lösung befindlichen NH_3-Moleküle), sehr wenig oberflächenaktiv und schwach dissoziiert. Es dringt sehr schnell in die lebende Zelle ein. Hier scheint es mir, als ob man eine ziemlich bedeutende Löslichkeit in der Plasmahaut als Ursache des leichten Eindringens annehmen müsste. Das Eindringen wird vielleicht noch wesentlich dadurch befördert, dass, wie bekannt, NH_3 sehr gern mit Zellstoffen reagiert [1]), wodurch ein schneller Verbrauch entsteht.

Aus derselben Ursache wie NH_3 dürften die lipoidlöslichen, oberflächenaktiven Aminbasen permeieren, wogegen die starke Dissoziation der lipoidschwerlöslichen, kapillarinaktiven, quaternären Ammoniumbasen die normale Permeabilität, wie bei *KOH*, zu verhindern scheint. (Harvey, 1911).

Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure sind sehr lipoidschwerlöslich, kaum oberflächenaktiv und ziemlich oder sehr stark dissoziiert. Weinsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure sind lipoidschwerlöslich, kaum oberflächenaktiv und schwach dissoziiert. Diese beiden Gruppen haben eine sehr geringe normale Permeabilität.

Diese normale Permeabilität, falls sie wirklich eine ursprüngliche ist, war ja bei meinen Versuchen nur bei *Brassica* zu konstatieren. Sie ist meiner Ansicht nach am besten als eine geringe Auflösung der undissoziierten Moleküle zu verstehen, da die Kapillaraktivität kaum in Betracht kommen dürfte. Werden die eindringenden ursprünglich kleinen

---

[1]) Schwaches NH_3 soll nach Bokorny (1915) mit der Aldehydgruppe der Eiweissstoffe reagierenen ex analogia Aldehydammoniak.

Säuremengen sofort in eine chemische Reaktion hineingezogen (z. B. Reaktion mit den natürlich im Zellsaft vorkommenden Anthocyanen oder mit künstlich eingeführten Farbstoffen (P f e f f e r, 1886—1888) u. s. w.) so kann ein Durchgang grösserer oder geringerer Quantitäten resultieren.

Eine normale Permeabilität kann aber nur stattfinden, wenn die *H*-Ionenkonzentration unter einer bestimmten kritischen Grenze bleibt. Ist sie zu gross, so werden die positiven *H*-Ionen in einem Masse an den negativen Plasmateilchen adsorbiert, das durch den isoelektrischen Zustand zu einer Umladung der Teilchen führt. (E n d l e r, 1912 II). Ob eine solche Umladung von den Objekten ohne Tötung ertragen werden kann, ist mehr als fraglich. Jedenfalls kommt hierdurch eine abnorme Permeabilität zustande.

Von den eben genannten organischen Säuren unterscheidet sich die Milchsäure wenigstens hinsichtlich der Lipoidlöslichkeit und Dissoziation nicht. (Ihre Oberflächenaktivität ist mir nicht bekannt.) Jedoch war es möglich eine etwas grössere Permeabilität durch das Plasma der *Brassica*-Zellen zu konstatieren. Auch hier ist also die Lipoidlöslichkeit nicht streng massgebend, sondern man muss sich eine intensivere Bindung der Säure als Ursache des Eindringens denken.

Das Vermögen der Ameisensäure und Essigsäure normal einzudringen konnte nicht untersucht werden. Sie besitzen eine etwas grössere Lipoidlöslichkeit und Oberflächenaktivität als die oben besprochenen Säuren.

Was schliesslich die leicht eindringenden Säuren betrifft, die ich ja selbst mit meiner Methode nicht studieren konnte, sei auf die Studien von B ö e s e k e n und W a t e r m a n hingewiesen. Diese Verfasser stellen sich ganz auf dem Boden der Lipoidtheorie und zeigen mit vielen Beispielen, dass es besonders bei den aromatischen Säuren ihre Teilungsquotiente Öl : Wasser sind und nicht ihre Oberflächenspannungen, die für die Giftigkeit und das Eindringen in die *Penicillium*-Zellen entscheidend sind.

Auch ich glaube meine Erfahrungen über die Permeabilität der Säuren und Basen dahin zusammenfassen zu müssen,

dass sie am besten auf Grund der Lipoidlöslichkeitstheorie zu verstehen sind, besonders wenn man den Verbrauch als das Eindringen befördernden Faktor bei schwerlöslichen Stoffen zur Hilfe zieht. Ob die Auflösung im Dispersionsmittel oder in der dispersen Phase stattfindet, mag dahingestellt bleiben. Die Einsicht, dass die schwer lipoidlöslichen anorganischen und Pflanzensäuren äusserst schwer permeieren, ist mit Overtons Theorie gut vereinbar. Dagegen scheint sie gegen die Ionenpermeabilität zu sprechen, da die gut adsorbierbaren *H*-Ionen mit ihrer grossen Wanderungsgeschwindigkeit nicht einzudringen vermögen, ehe sie die Plasmahaut abnorm verändert haben.

Zusammenfassung der wichtigsten, allgemeinen Ergebnisse.

Will man die Permeabilität der Säuren und Basen studieren, so ist eine Untersuchung über die Resistenz der Objekte gegen diese Stoffe eine unerlässliche Voraussetzung.

Experimente, die dies zum Zweck hatten und die den ersten Teil der Arbeit ausmachen, zeigen sowohl, dass verschiedene Objekte sehr verschieden Resistent sind, als dass verschiedene Säuren verschieden giftig wirken.

Die kritischen Konzentrationen der Säuren und Basen in Gram Mol pro Liter bei 4-stündiger Einwirkung wurden ermittelt. Die diesen Konzentrationen entsprechenden *H*- resp. *OH*-Ionenkonzentrationen wurden mit Hilfe der Dissoziationskonstanten ausgerechnet.

Die kritischen Konzentrationen der Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure und meist auch die der Oxalsäure und Weinsäure entsprachen bei einem gegebenen Objekt übereinstimmenden *H*-Ionenkonzentrationen. Diese sind die kritischen *H*-Ionenkonzentrationen der Objekte. Die genannten Säuren wirken durch ihre *H*-Ionen giftig.

Die kritische Konzentration der Milchsäure entspricht einer etwas niedrigeren *H*-Ionenkonzentration als die kritische. Die Giftigkeit der Milchsäure und in vielen Fällen

der Chinasäure und Gallussäure beruht wahrscheinlich auf den *H*-Ionen, deren Wirkung durch eine grössere Permeabilität der genannten Säuren verstärkt wird.

Die kritischen Konzentrationen der Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure und Salicylsäure entsprechen meist bedeutend niedrigeren *H*-Ionenkonzentrationen als die kritische. Ihre Giltigkeit ist wahrscheinlich den undissoziierten Molekülen (jedenfalls nicht den *H*-Ionen) zuzuschreiben.

KOH wirkt durch die *OH*-Ionen giftig, NH_3 sicher nicht durch sie, sondern wahrscheinlich durch die undissoziierten Moleküle.

Die Säuren und Basen rufen wie bekannt bedeutende Desorganisationen im Plasma hervor. Eine häufige Erscheinung bei gewissen Konzentrationen ist die Quellung und Volumensvergrösserung des Plasmas auf Kosten der Vakuole. Dieser Vorgang kann, wenn NH_3 verwendet wird, reversibel sein.

Das Durchdringungsvermögen der Säuren und Basen wurde auf direktem Wege, mit Benutzung der Anthocyane als Indikatoren studiert.

Man hat zweierlei Arten von Permeabilität zu unterscheiden: eine normale und eine abnorme. Die abnorme Permeabilität tritt erst ein, nachdem das Plasma nachweisbar beschädigt worden ist. Als Indizium auf Beschädigtsein diente das Unvermögen Deplasmolyse durchzumachen.

Für *KOH* wurde eine normale Permeabilität nicht sicher nachgewiesen. NH_3 dagegen dringt leicht durch unbeschädigtes Plasma ein.

Folgende Säuren gaben brauchbaren Umschlag im Zellsaft und wurden untersucht: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Chinasäure und Gallussäure. Sämtliche diese Säuren besitzen, wenn überhaupt, nur ein

geringes normales Durchdringungsvermögen, sind also durch unbeschädigtes Plasma schwer permeabel.

Nur mit den Rotkohlzellen als Objekte wurde für Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Zitronensäure eine sehr geringe normale Permeabilität nachgewiesen und näher untersucht. Sie war ausschliesslich bei gewissen, ziemlich grossen. Verdünnungen und erst nach 2—3 St. zu konstatieren. Von etwas höheren Konzentrationen wurden die Zellen bedeutend früher beschädigt als die Säure in den Zellsaft einzudringen vermochte. Etwas leichter, aber noch schwer permeierten die Milchsäure und wahrscheinlich die Chinasäure und Gallussäure.

Die neue Tatsache, dass die gewöhnlichen Säuren sehr schwer durch unbeschädigtes Plasma permeieren, steht mit den Erfahrungen der Tierphysiologen im vollen Einklang. Es sind somit in dieser Hinsicht keine prinzipiellen Unterschiede zwischen animalischen und vegetabilischen Protoplasten vorhanden.

Die Permeabilitätsverhältnisse der Säuren und Basen erfüllen im grossen ganzen die Forderungen der Lipoidtheorie und werden von diesem Gesichtspunkte aus am einfachsten verständlich.

Die obigen Studien wurden zum Teil schon vor mehr als 2 Jahren während meines Aufenthalts in Leipzig, zum Teil später im Pflanzenbiologischen Institut zu Uppsala ausgeführt. Herrn Geh. Rat Professor Dr. W. Pfeffer bin ich für die Einführung in dieses Arbeitsgebiet vielen Dank schuldig. Auch meinem Freunde Professor Dr. Rutger Sernander in Uppsala möchte ich für seine grossartige Gastfreundschaft herzlich danken.

Pflanzenbiologisches Institut der Universität, Uppsala.
Oktober 1917.

Literatur.

Arrhenius, S. (1892); Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters. Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 9, S. 487.

Aso, K. (1910); Ueber Säuregehalt und Säureresistenz verschiedener Wurzeln. Flora, Bd. 100, S. 311.

Barratt, J. O. W. (1904); Die Wirkung von Säuren und Basen auf lebende Paramäcien. Zeitschr. f. allgem. Physiologie, Bd. 4, S. 438.

Benecke (1907); Über die Giftwirkung verschiedener Salze auf *Spirogyra* und ihre Entgiftung durch Calciumsalze. Ber. d. deutsch. bot. Ges., Bd. 25, S. 322.

Bethe (1909); Die Bedeutung der Elektrolyten für die rhytmischen Bewegungen der Medusen. Pflügers Archiv, Bd. 127, S. 219.

Boëseken, J. en Waterman H. J. (1911/12) I; Over de werking van eenige benzolderivaten op de ontwikkeling van *penicillium glaucum*. Verslagen. K. Akademie v. Wetenschappen. Amsterdam. Wis-en Naturuk. Afdeel. Bd. 20 : 1, S. 552.

—»— II; Over de werking van eenige koolstofderivaten op de ontwikkeling van *penicillium glaucum* en hunne remmende werking in verband met oplosbaarheid in water en in olie. Daselbst, Bd. 20 : 2, S. 965.

—»— III; Werking van in water gemakkelijk, in olie niet oplosbare stoffen op den groei van den *penicillium glaucum*. Daselbst, S. 1246.

—»— (1912); Die Protoplasmawand und die Bedeutung der Oberflächenspannung bei der Wirkung der wasserlöslichen Stoffe auf den Organismus. Kolloid-Zeitschr., Bd. 11, S. 58.

Bokorny Th. (1888); Ueber die Einwirkung basischer Stoffe auf lebende Protoplasma. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 19, S. 206.

—»— (1915); Bindung von Ammoniak durch das Zelleneiweiss. Biol. Centrbl. Bd. 35, S. 25.

Brooks S. C. (1916); New determinations of permeability. Proc. national. Ac. Sc. U. S. A. II, S. 569.

Brown A. J. and Tinker F. (1916); Selective permeability: the absorption of phenol and other solutions by the seeds of *Hordeum vulgare*. Proc. r. Soc. London, Bd, 89, S. 373.

Bubanovic F. (1912); J Traubes Theorie des Haftdrucks (Oberflächendrucks). Pflügers Archiv. Bd. 146, S. 484.

Czapek F. (1910) I; Über Fällungsreaktionen in lebenden Pflanzenzellen und einige Anwendungen derselben. Ber. d. deutsch. bot. Ges. Bd. 28, S. 147.

—»— II; Versuche über Exosmose aus Pflanzenzellen. Daselbst, S. 159.

—»— III; Über die Oberflächenspannung und den Lipoidgehalt der Plasmahaut in lebenden Pflanzenzellen. Daselbst, S. 480.

—»— (1911); Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen. Jena.

—»— (1913); Biochemie der Pflanzen. Jena. Aufl. II.

—»— (1914); Weitere Beiträge zur Physiologie der Stoffaufnahme in die lebende Pflanzenzelle. Int. Zeitschr. f. phys.-chem. Biologie. Bd. 1, S. 113.

—»— (1915); Ausblicke auf biologische Adsorptionserscheinungen. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 56 (Pfeffer-Festschrift), S. 84.

Delf E. M. (1916); Studies of Protoplasmic Permeability by Measurement of Rate of Shrinkage of Turgid Tissues. I. The Influence of Temperature on the Permeability of Protoplasm to Water. Ann. of Bot. Bd. 30, S. 283.

Devaux H. (1916); Action rapide des solutions salines sur les plantes vivantes: deplacement réversible d'une partie des substances basique contennes dans la plante. Compt. Rend. Paris. Bd. 162, S. 561.

Endler J. (1912) I; Über die Beeinflussung der Farbstoffaufnahme in die lebende Zelle durch Salze. Biochem. Zeitschr. Bd. 42, S. 440.

—»— II; Über eine Methode zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes des Protoplasmas auf Grund der Beeinflussung des Durchtrittes von Farbstoffen durch OH- und $H+$-Ionen. Daselbst. Bd. 45, S. 359.

Evans H., Schulemann W. und Wilborn F.; Die vitale Färbung mit sauren Farbstoffen. Jahresber. d. Schlesischen Ges. f. vaterländ. Kultur. Bd. 29 : 1, S. 1.

Fenn W. O. (1916) I; Salt antagonism in gelatine. Proc. national. Ac. Sc. U. S. A. II, S. 534.

—»— II; Similarity in the behavior of protoplasm and gelatine. Daselbst. S. 539.

Fitting H. (1912); Über eigenartige Farbänderungen von Blüten und Blütenfarbstoffen. Zeitschr. f. Bot. Bd. 4, S. 81.

—»— (1915); Untersuchungen über die Aufnahme von Salzen in die Lebende Zelle. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 56 (Pfeffer-Festschrift), S. 1.

—»— (1917); Untersuchungen über isotonische Koeffizienten und ihren Nutzen für Permeabilitätsbestimmungen. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 57, S. 553.

Fluri M. (1909); Der Einfluss von Aluminiumsalzen auf das Protoplasma. Flora, Bd. 99, S. 81.
Freundlich (1909); Kapillarchemie. Leipzig.
Gertz O. (1906); Studier öfver Anthocyan. Akademisk afhandling. Lund.
Göbel J. K. (1903); Über die Durchlässigkeit der Cuticula. Inaug. Diss. Leipzig.
Harvey E. N. (1911); Studies on the permeability of cells. Journ. of experimental Zoölogy. Bd. 10, S. 507.
—»— (1913); A. criticism of indicator method of determining cell permeability for alkalies. Amer. Journ. of Physiol. Bd. 31, S. 335.
—»— (1914) I; The Relation between the Rate of Penetration of Marine Tissues by Alkali and the Change in Funktional Activity induced by the Alkali. Papers from the Tortugas Laboratory of the Carnegie Institution. Washington. Bd. 6, S. 131.
—»— II; The permeability of cells for acids. Int. Zeitschr. f. phys. chem. Biologie. Bd. 1, S. 463.
Heald F. D. (1896); On the toxic effect of dilute solutions of acids and salts upon plants. Bot. Gaz. Bd. 22, S. 125.
Hecht K. (1912); Studien über den Vorgang der Plasmolyse. Cohns Beiträge z. Biol. d. Pflanzen. Bd. 11, S. 137.
Hind M. (1916); Studies in Permeability. III. The Absorption of Acids by Plant Tissue. Ann. of Bot. Bd. 30, S. 223.
Hägglund E. (1914); Hefe und Gärung in ihrer Abhängigkeit von Wasserstoff- und Hydroxylionen. Akademische Abhandlung. Stockholm.
—»— (1915); Über die gärungshemmende Wirkung der Wasserstoffionen. Biochem. Zeitschr. Bd. 69, S. 181.
Höber R. (1909); Die Durchlässigkeit der Zellen für Farbstoffe. Biochem. Zeitschr. Bd. 20, S. 56.
—»— (1914); Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. Leipzig u. Berlin. Aufl. IV.
Höber R. u. Nast O. (1913); Weitere Beiträge zur Theorie der Vitalfärbung. Biochem. Zeitschr. Bd. 50, S. 418.
Janse J. M. (1888); Die Permeabilität des Protoplasmas. Verslagen d. K. Academie v. Wetenschappen. Amsterdam. Afdeel Natuurkunde 3 de Reeks, Deel IV, S. 332.
Jellinek K. (1914—); Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Stuttgart. Bd. I u. II.
Johannessohn F. (1912); Einfluss organischer Säuren auf die Hefegärung. Biochem. Zeitschr. Bd. 47, S. 97.
Kahlenberg L. a. True R. H. (1896); On the toxic action of dissolved salts and their elektrolytic dissociation. Bot. Gaz. Bd. 22, S. 81.

Kiesel A. (1912); Sur l'action de divers acides et sels acides sur le développement de *l'Aspergillus niger*. Compt. Rend. Paris. Bd. 155, S. 193.

Kisch B. (1912); Über die Oberflächenspannung der lebenden Plasmahaut bei Hefe und Schimmelpilzen. Biochem. Zeitschr. Bd. 40, S. 152.

Klemm P. (1895); Desorganisationserscheinungen der Zelle. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 28, S. 627.

Kopaczewski W. (1914); Die Affinitätsreihe und die biologische Wirksamkeit der Säuren. Int. Zeitschr. f. phys-chem. Biologie, Bd. 1, S. 420.

Krehan M. (1914); Permeabilitätsänderungen der pflanzlichen Plasmahaut durch Kaliumzyanid. Daselbst. S. 189.

Krizenecky J. (1916); Einige Experimente über die verschiedene Giftigkeit von Hydroxyl- und Wasserstoffionen. Pflügers Archiv, B. 164, S. 137.

Küster E. (1910); Über Veränderung der Plasmaoberfläche bei Plasmolyse. Zeitschr. f. Bot. Bd. 2, S. 689.

—»— (1911); Über die Aufnahme von Anilinfarben in lebende Pflanzencellen. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 50, S. 261.

Landolt-Börnstein (1912); Physikalisch-Chemische Tabellen. Berlin. Aufl. IV.

Lepeschkin W. W. (1910); Zur Kenntnis der Plasmamembran. Ber. d. deutsch. bot. Ges. Bd. 28, S. 91 u. 383.

—»— (1911) I; Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Plasmamembran. Ber. d. deutsch. bot. Ges. Bd. 29, S. 247.

—»— II; Über die Einwirkung anästhetischer Stoffe auf die osmotischen Eigenschaften der Plasmamembran. Daselbst. S. 349.

—»— (1913); Über die kolloidchemische Beschaffenheit der lebenden Substanz und über einige Kolloidzustände, die für dieselbe eigentümlich sind. Kolloid-Zeitschr. Bd. 13, S. 181.

Loew O. u, Bokorny Th. (1887); Ueber das Vorkommen von aktivem Albumin im Zellsaft und dessen Ausscheidung in Körnchen durch Basen. Bot. Zeitung, S. 849.

Loewe S. (1912); Zur physikalischen Chemie der Lipoide, I, II, III u. IV. Biochem. Zeitschr. Bd. 42, S. 150.

Lundegårdh H. (1911); Über die Permeabilität der Wurzelspitzen von *Vicia faba* unter verschiedenen äusseren Bedingungen. Svenska Vet. Ak. Handl. Bd. 47.

Lundén, H. (1908); Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Inaug. Diss. Stockholm.

Meurer R. (1909); Über die regulatorische Aufnahme anorganischer Stoffe durch die Wurzeln von *Beta vulgaris* und *Daucus Carota*. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 46, S. 503.

M o o r e B. u. R o a f H. E. (1913); Der osmotische Druck der Kolloide und seine biologische Bedeutung. Kolloid-Zeitschr. Bd. 13, S. 133.

N a t h a n s o h n A. (1903); Über Regulationserscheinungen im Stoffaustausch. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 38, S. 242.

—»— (1904); Über die Regulation der Aufnahme anorganischer Salze durch die Knollen von *Dahlia*. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 39, S. 607.

—»— (1904); Weitere Mitteilungen über die Regulation der Stoffaufnahme. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 40, S. 403.

N o t h m a n n-Z u c k e r k a n d l H e l e n e (1912); Die Wirkung der Narkotica auf die Plasmaströmung. Biochem. Zeitschr. Bd. 45, S. 412.

—»— (1915); Über den Einfluss von Neutralsalzen und einigen Nichtelektrolyten auf die Giftwirkung von Alkoholen auf Pflanzenzellen. Int. Zeitsch. f. phys-chem. Biologie Bd. 2, S. 19.

O d é n S. (1917); Studien über Pektinsubstanzen; I. Die Pektinsubstanzen als Säuren. Int. Zeitschr. f. physik-chem. Biologie, Bd. 3, S. 71.

O s t e r h o u t W. J. V. (1910); On the penetration of inorganic salts into living protoplasm. Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 70, S. 408.

—»— (1911); The permeability of living cells to salts in pure and balanced solutions. Science, Bd. 34, S. 187.

—»— (1912) I; The permeability of protoplasm to ions and the theory of antagonism. Daselbst Bd. 35, S. 112.

—»— II; Reversible changes in permeability produced by elektrolytes. Daselbst. Bd. 36, S. 350.

—»— (1914); Quantitative criteria of antagonism. Bot. Gaz. Bd. 58, S. 178.

—»— (1915) I; Extreme alterations of permeability without injury. Daselbst. Bd. 59, S. 242.

—»— II; On the decrease of permeability due to certain bivalent kations. Daselbst. S. 317.

—»— III; The effekt of some trivalent and tetravalent kations on permeability. Daselbst. S. 464.

O v e r t o n E. (1895); Über die osmotischen Eigenschaften der lebenden Pflanzen- und Tierzelle. Vierteljahrschrift d. naturforsch. Ges. Zürich, Bd. 40, S. 159.

—»— (1896); Ueber die osmotischen Eigenschaften der Zelle in ihrer Bedeutung für die Toxikologie und Pharmakologie. Daselbst (Festschrift), S. 383.

—»— (1897); Ueber die osmotischen Eigenschaften der Zelle in ihrer Bedeutung für die Toxikologie und Pharmakologie. Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 22, S. 189.

Overton E. (1899,I); Ueber die allgemeinen osmotischen Eigenschaften der Zelle, ihre vermutlichen Ursachen und ihre Bedeutung für die Physiologie. Vierteljahrschrift. d. naturforsch. Ges. Zürich, Bd. 44, S. 88.

—»— II; Beobachtungen und Versuche über das Auftreten von rothem Zellsaft bei Pflanzen. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 33, S. 171.

—»— (1902); Beiträge zur allgemeinen Muskel und Nervenphysiologie. Pflügers Archiv. Bd. 92, S. 115.

Pantanelli E. (1915); Über Ionenaufnahme. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 56 (Pfeffer-Festschrift), S. 689.

Pauli W. (1904); Pharmakodynamische Studien; I. Beziehungen der physiologischen Ester- und Salzwirkung. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien. Math-naturwiss. Kl. 3. Abt. Bd. 113, S. 15.

Pfeffer W. (1877); Osmotische Untersuchungen. Leipzig.

—»— (1886); Kritische Besprechung von De Vries: Plasmolytische Studien über die Wand der Vakuole. Nebst vorläufigen Mittheilungen über Stoffaufnahme. Bot. Zeitung, S. 114.

—»— (1886—1888); Über Aufnahme von Anilinfarben in lebende Zellen. Tübinger Untersuchungen. Bd. 2, S. 179.

—»— (1891); Zur Kenntniss der Plasmahaut und der Vakuolen nebst Bemerkungen über den Aggregatzustand des Protoplasmas und über osmotische Vorgänge. Abhandl. d. math-phys. Cl. d. Königl. Sächsischen Ges. d. Wissensch. Bd. 16.

—»— (1897—1904); Pflanzenphysiologie. Leipzig, II Aufl.

Reichel J. (1911); Über das Verhalten von *Penicillium* gegenüber der Essigsäure und ihren Salzen. Biochem. Zeitschr. Bd. 30, S. 152.

Reinhardt M. O. (1899); Plasmolytische Studien zur Kenntnis des Wachstums der Zellmembran. Festschrift für Schwendener. Berlin. S. 425.

van Rhysselberghe Fr. (1901); Influence de la température sur la perméabilité du protoplasme vivant pour l'eau et les substances dissoutes. Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique. S. 173.

Ritter G. E. (1913); Die giftige und formative Wirkung der Säuren auf die Mucoraceen und ihre Beziehung zur Mucorhefebildung. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 52, S. 351.

Ruhland W. (1908) I; Beiträge zur Kenntnis der Permeabilität der Plasmahaut. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 46, S. 1.

—»— II; Die Bedeutung der Kolloidalnatur wässeriger Farbstofflösungen für ihr Eindringen in lebende Zellen. Ber. d. deutsch. bot. Ges. Bd. 26 a, S. 772.

Ruhland W. (1909); Zur Frage der Ionenpermeabilität. Zeitschr. f. Bot. Bd. 1, S. 747.

—»— (1912) I; Die Plasmahaut als Ultrafilter bei der Kolloidaufnahme Ber. d. deutsch. bot. Ges. Bd. 30, S. 139.

—»— II; Studien über die Aufnahme von Kolloiden durch die pflanzliche Plasmahaut. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 51, S. 376.

—»— (1913) I; Zur chemischen Organisation der Zelle. Biol. Centralbl. Bd. 33, S. 337.

—»— II; Zur Kenntnis der Rolle des elektrischen Ladungssinnes bei Kolloidaufnahme durch die Plasmahaut. Ber. d. deutsch. bot. Ges. Bd. 31, S. 304.

—»— III; Weitere Untersuchungen zur chemischen Organisation der Zelle. Daselbst. S. 553.

—»— IV; Zur Kenntnis der Wirkung einiger Ammoniumbasen und von Spartein auf die Zelle. Daselbst. S. 578.

—»— (1914) I; Weitere Beiträge zur Kolloidchemie und physikalischen Chemie der Zelle. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 54, S. 391.

Sachs J. (1862); Ueber saure, alkalische und neutrale Reaktion der Säfte lebender Pflanzenzellen. Bot. Zeitung. S. 257.

Schwarz F. (1892); Die morphologische und chemische Zusammensetzung des Protoplasmas. Cohns Beiträge z. Biol. Bd. 5, S. 1.

Stiles W. a. Jørgensen I. (1914); The antagonism between ions in the absorption of salts by plants. New Phytol. Bd. 13, S. 253.

—»— (1915) I; The Exosmosis of Electrolytes as a Criterion of Antagonistic Ion-Action. Ann. of Bot. Bd. 29, S. 347.

—»— II; The Effect of Temperature on the Rate of Absorption of Hydrogen Ions by Plant-cells. Daselbst. S. 611.

Szücs J. (1910); Studien über Protoplasmapermeabilität. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien. Math-naturwiss. Kl. 1 Abt. Bd. 119. S. 737.

—»— (1913) I; Experimentelle Beiträge zu einer Theorie der antagonistischen Ionenwirkungen. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 52, S. 85.

—»— II; Über einige charakteristische Wirkungen des Aluminiumions auf das Protoplasma. Daselbst. S. 269.

Traube J. (1904); Theorie der Osmose und Narkose. Pflügers Archiv. Bd. 105, S. 541.

—»— (1913); Theorie des Haftdrucks und Lipoidtheorie. Biochem. Zeitschr. Bd. 54, S. 305.

True R. H. a. Bartlett H. H. (1915); The exchange of ions between the roots of *Lupinus albus* and culture solutions containing (one) (two) nutrient salts. Am. Journ. Bot. Bd. 2, S. 255 u. 311.

Tröndle A. (1909); Permeabilitätsänderung und osmotischer Druck in den assimilierenden Zellen des Laubblattes. Ber. d. deutsch. bot. Ges. Bd. 27, S. 71.

—»— (1913); Der Einfluss des Lichtes auf die Permeabilität der Plasmahaut. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 48, S. 171.

Vernon H. M. (1913); Die Rolle der Oberflächenspannung und der Lipoide für die lebenden Zellen. Biochem. Zeitschr. Bd. 51, S. 1.

de Vries H. (1871); Sur la perméabilité du protoplasma des betteraves rouges. Archives Néerlandaises Bd. 6.

—»— (1884); Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 14, S. 536.

—»— (1885); Plasmolytische Studien über die Wand der Vakuolen. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 16, S. 465.

—»— (1888); Ueber den isotonischen Coefficient des Glycerins. Bot. Zeitung, S. 229.

Warburg O. (1910); Über die Oxydation in lebenden Zellen nach Versuchen am Seeigelei. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 56, S. 305.

Waterman H. J. (1914); Über einige Faktoren, welche die Entwicklung von *Penicillium glaucum* beeinflussen. Beitrag zur Kenntnis der Antiseptica und der Narkose. Centralbl. f. Bakt. Abt. II, Bd. 42, S. 639.

Willstätter R. (1913); Untersuchungen über die Anthocyane. Liebigs Annalen, Bd. 401, S. 189.

—»— (1915); Untersuchungen über die Anthocyane. Daselbst. Bd. 408, S. 1.

Åkerman Å. (1915); Studier öfver trådlika protoplasmabildningar i växtcellerna. Lunds universitets årsskrift N. F. Avd. 2. Bd. 12, Nr. 4.

—»— (1917); Untersuchungen über die Aggregation in den Tentakeln von *Drosera rotundifolia*. Botaniska Notiser, Lund. S. 145.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 5.

Om sommarregnens dagliga period i NW- och Mellaneuropa.

Av

HENRIK RENQVIST.

Den dagliga perioden hos nederbörden har hittills nog ofta betraktats som ett rent fysikaliskt fenomen. Den har ställts i samband dels med middagsuppvärmningens uppåtsträvande luft, som avkyles och kondenseras, dels med den av den nattliga utstrålningen framkallade avkylningen och kondenseringen. Den har paralleliserats med lufttryck och temperatur såväl genom logiska resonnemang som genom harmonisk analys [1]).

Men, denna dagliga period är även en geografisk företeelse. Regnet är ett från ort till ort fortskridande fenomen, vars dagliga period å en viss ort sålunda icke kommer att vara oberoende av förhållandena å sådana granntrakter, varifrån barometerminima pläga komma. Detta har tidi-

---

[1]) Se t. ex. Augustin, Fr., Über den täglichen Gang des Regenfalles, Sitz. ber. der k. Böhm. Ges. d. Wiss. in Prag, 1881, S. 439—466, och Lempertz, E., Die tägliche Periode des Niederschlages nach zwölfjährigen Registrierungen zu Aachen, Diss. Bonn 1910.

En orientering åt annat håll har försökts av Baxendell, som i Proc. of the Lit. and Phil. Soc. of Manchester, 1866, s. 133, talar om sannolikheten av ett nära samband mellan den dagliga perioden hos nederbörden och magnetnålens dagliga oscillationer, ett i våra ögon tämligen förtvivlat försök.

gare påpekats av Róna[2]). Det material Róna hade till sitt förfogande — observationer från Agram, Budapest och Turkeve — var dock allt för knapphändigt för att han ens skulle sökt konstruera några bestämda predilektionsvägar för regnmaxima, eller överhuvud givit sig in på en kartografisk framställning av fenomenet.

De till denna uppsats bifogade kartogrammen (figg. 1—6) utgöra, så vitt jag har mig bekant, de första i sitt slag. Frågan var frestande, fastän materialet är både bristfälligt och heterogent.

Jag har genomgått och sammanställt registreringsresultat från ett antal orter i England och Mellaneuropa rörande den dagliga gången hos sommarregnen (närmare sagt, under perioden juni—augusti). Må det genast bekännas, att registreringarna icke omfatta samma eller lika många år å alla stationer. Denna omständighet befriar oss från att försöka dra alltför vittgående slutsatser. Vi må även betänka, att just sommarskurarna ha en mera sporadisk, tillfällig, nyckfull karaktär än vinterregnen. Lokala åskvädersbyar kunna förträffligt maskera den regelbundna dagliga perioden. Kort sagt, vi behövde medelvärden för en längre tid än den som nu står till vår disposition.

Våra observationsstationer äro följande: Valencia och Armagh på Irland, Glasgow och Aberdeen i Skottland, Stonyhurst i N England, Falmouth och Kew (nära London) i S England, på kontinenten: Paris, De Bilt i Holland, Aachen, Lennep nära Elberfeld-Barmen, Giessen i Oberhessen, Karlsruhe, Von der Heydt Grube nära Saarbrücken, Hohenheim utanför Stuttgart, vidare Westerland på Sylt, Schwerin i Mecklenburg, Putbus på Rügen, Schivelbein i Pommern, Memel, Berlin, Zechen i Schlesien, Prag och Wien.

Det engelska observationsmaterialet omfattar 20 år, 1871—1890, och är publicerat av Scott[3]). Registreringar i

---

[2]) Róna, Betrachtungen zu der täglichen Periode des Niederschlages, Met. Zeitschr., 1902, s. 224—230.

[3]) Scott, R. H., The Diurnal Range of Rain at the seven Observatories in connection with the Meteorological Office. Meteorological Council Official No. 143.

Paris ha stått till disposition endast för 5 år (1890—94)[4]. Den holländska stationen förfogar över 12 år, 1899—1911; materialet är tidigare bearbetat av mig[5]. Kurvan för Aachen bygger på registreringar från åren 1896—1907 och är meddelad av Lempertz[6]. Karlsruhe har att uppvisa den längsta perioden, 22 år (1892—1913); resultaten har jag tidigare publicerat[7]. Den dagliga perioden för Hohenheim har jag uträknat för åren 1883—96 enligt uppgifterna hos Less[8]. Materialet för Berlin omfattar åren 1885—96 och är bearbetat av Börnstein[9].

Observationerna i Zechen härröra från åren 1857—71, resultaten äro meddelade av Hellmann[10]. Regnets dagliga gång i Prag har varit föremål för ett ingående studium av Augustin[11], som byggt sin undersökning på 20 års registreringar (1850—69). För Wien har Topolansky publicerat en sammanställning för 20-års perioden 1883—1902[12]. Vad de tidigare nämnda tyska stationerna beträffar, grundas våra uppgifter på av Hellmann meddelade data, vilka sträcka sig över en period av c:a 10 år[13].

Bristfälligheterna i vårt material äro uppenbara. Otvivelaktigt ha under krigsåren kompletterande sammanställningar sett dagen, men dessa äro för oss tills vidare otillgängliga.

---

[4]) Angot, A., Résumé des observations météorologiques faites au Bureau central et à la tour Eiffel, Annales du Bureau central météorologique de France, Année 1894, 1, Mémoires.

[5]) I Hemel en Dampkring, majhäftet 1915.

[6]) Lempertz, anf. arb.

[7]) I Symons's Meteorological Magazine, majhäftet 1915.

[8]) Less, E., Ueber den täglichen Gang der Sommerregen bei verschiedenen Wetterlagen, Met. Zeitschr., 1900, s. 49—71.

[9]) Börnstein, R., Der jährliche und tägliche Gang des Niederschlages in Berlin N., Zweigver. d. D. Met. Gesellsch., 14. Vereinsj., Berlin 1897.

[10]) Hellmann, G., Ueber die tägliche Periode der Niederschläge zu Zechen, Zeitschr. d. Öst. Ges. f. Met., 1876, s. 21—23.

[11]) Augustin, Fr., anf. arb.

[12]) Topolansky, M., Einige Resultate der 20-jährigen Registrierungen des Regenfalles in Wien, Met. Zeitschr., 1905, s. 113—119.

[13]) Hellmann, G., Ergebnisse zehnjähriger Registrierungen des Regenfalls in Norddeutschland, Veröff. d. k. Preuss. Met. Inst., Abh. Bd. IV, Nr. 6, Berlin 1912.

Naturligtvis nödgas vi taga fenomenet tämligen summariskt. Fyra-timmars värden äro fullkomligt tillräckliga, det vore en oförsvarlig petitess att bena ut kurvorna med alla sekundära extremer timme efter timme dygnet runt.

Vi meddela först promille-värden för fyra-timmars intervaller å alla stationer:

	12 – 4	– 8	– 12	– 4	– 8	– 12
	a. m.			p. m.		
Valencia	189	**208**	151	*130*	159	164
Armagh	*133*	136	156	**241**	193	140
Glasgow	177	170	*133*	**186**	180	153
Aberdeen	156	158	*146*	**211**	182	147
Stonyhurst	157	176	153	173	**192**	*149*
Falmouth	**188**	186	*150*	152	155	169
Kew	134	*131*	149	**215**	202	168
Paris	140	*102*	123	233	**268**	135
De Bilt	180	153	*144*	146	**198**	179
Aachen	148	135	*118*	198	190	**211**
Lennep	187	171	*114*	**203**	164	161
Giessen	*134*	140	152	**222**	205	148
Karlsruhe	153	143	*122*	198	**220**	164
Von der Heydt Grube .	144	*120*	190	185	**213**	148
Hohenheim	151	128	*118*	192	**209**	202
Westerland	177	**186**	171	163	*151*	152
Schwerin	*132*	150	190	**198**	194	136
Putbus	166	159	*123*	172	**206**	173
Schivelbein	140	148	*135*	**230**	190	157
Memel	163	*145*	164	**195**	167	166
Berlin	122	*100*	128	254	**262**	134
Zechen	*116*	142	126	216	**224**	175
Prag	118	*114*	138	191	**238**	201
Wien	138	126	*114*	196	**252**	175

Man plägar, som bekant, skilja mellan den maritima och den kontinentala typen i fråga om regnets dagliga period.

A våra stationer representeras den maritima typen bäst av Valencia, Falmouth och Westerland: ett maximum mot morgonsidan av natten och ett minimum middagstiden eller på eftermiddagen; båda extremerna svagt utvecklade. Den kontinentala typen karaktäriseras av ett mycket utpräglat eftermiddagsmaximum och ett lågt morgonminimum. Vår tabell visar en mängd variationer på detta tema. Mellanformer mellan de båda huvudtyperna saknas ej häller, det kan dock icke falla oss in att börja fastställa nya kategorier.

	12 — 4	— 8	— 12	— 4	— 8	— 12
	a. m.			p. m.		
Valencia	72	79	58	50	61	63
Armagh	34	35	40	62	50	36
Glasgow	50	48	38	53	51	44
Aberdeen	37	37	35	50	43	35
Stonyhurst	61	68	59	67	74	58
Falmouth	53	52	42	43	44	48
Kew	27	26	30	43	40	33
Paris	24	18	21	41	47	23
De Bilt	39	33	31	32	43	39
Aachen	36	33	29	49	47	52
Lennep	56	51	34	61	49	48
Giessen	25	26	28	41	38	28
Karlsruhe	36	34	29	47	52	39
Von der Heydt Grube	31	25	40	39	45	31
Hohenheim	38	32	30	48	52	51
Westerland	32	33	31	29	27	27
Schwerin	25	28	36	37	36	25
Putbus	31	30	23	32	39	32
Schivelbein	31	32	29	50	41	34
Memel	33	30	33	40	34	34
Berlin	22	18	23	45	47	24
Zechen	25	31	28	47	49	38
Prag	20	20	24	33	41	35
Wien	33	30	27	46	60	41



Fig. 1.



Fig. 2.

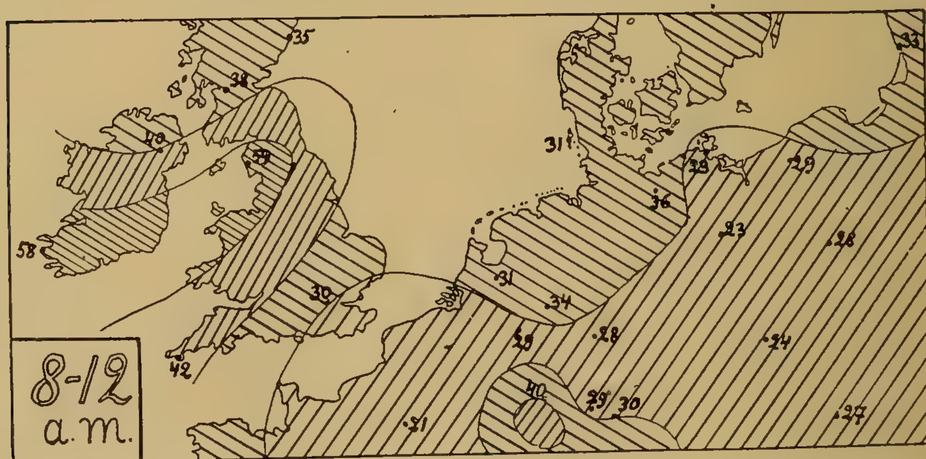


Fig. 3.

Då min avsikt icke är att betrakta de olika stationerna isolerade för sig, utan från en så att säga geografisk synpunkt, blir det nödvändigt att från promilletal övergå till absoluta värden.

Tabellen å föregående sida innehåller nederbördssummor (i



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

hundradedels mm) för fyra-timmars intervaller av ett »normaldygn» under sommarmånaderna. »Normaldygnet» betyder ett medeldygn, vars regnsumma multiplicerad med 92 ger medelvärdet av sommarnederbörden å ifrågavarande ort. I några fall har det varit möjligt att utgå från en totalsumma,

byggd på flere års iakttagelser än registreringarna leverera, i andra fall har jag fått åtnöja mig med meddelade registreringssummor. Denna inkonsekvens torde ursäktas, med tanke på materialets heterogena beskaffenhet.

Likaså måste man hava överseende med den omständigheten, att uppgifterna icke äro uträknade efter någon gemensam standard tid.

På denna tabell äro de kartografiska framställningarna figg. 1—6 grundade. Kurvorna betyda isohyeter.

Det är naturligt, att kartogrammen ej få tillskrivas någon alltför definitiv karaktär. De beteckna ett första försök, ett provisorium utan anspråk. Några allmänna slutsatser kunna dock dragas:

Fig. 1 framställer regnfördelningen under intervallen från kl. 12 på natten till kl. 4 på morgonen. Havsregnen dominera. Utpräglade maximiområden finna vi på Irland och på Englands västkust. Ett sekundärt maximum skönjes i Westfalen. De minsta regnhöjderna äro registrerade i de mest kontinentala delarna av det framställda området.

Följande fyra-timmars vakt är åskådliggjord i bild 2. Förändringarna mot den föregående äro mycket obetydliga. Några föga utpräglade, tämligen intetsägande sekundära maxima och minima ha uppstått i Mellaneuropa, fördelningen i stort är den samma: kusterna få mera regn än inlandet.

En smula större förändringar visar oss bild 3, om ock den allmänna karaktären av fördelningen fortfarande är till kusternas favör. Vi se, hurusom kustmaximet i England blivit mindre dominerande, isohyeterna ha här förskjutits västerut. Det westfaliska maximet har försvunnit, det sydtyska har blivit mera utpräglat.

Vi flytta oss nu till bild 4, som åskådliggör regnfördelningen för den första eftermiddagsintervallen. Nu äro förhållandena helt omkastade: kusterna kännetecknas av mindre nederbörd än inlandet, där rätt allvarliga maxima möta. Huru har denna fördelning uppstått? Genom en jämförelse med bild 3 finna vi, att de nya maxima icke kunna förklaras som inåt avancerade, eventuellt accentuerade rester av för-

middagens kustmaxima. De måste ha uppstått spontant, på land. De nyssnämnda förändringarna i England mellan figg. 2 och 3 ge en fingervisning om gången. Kustmaxima ha sopats i sjön, icke förflyttat sig i motsatt riktning.

Bild 5 visar i stort sett samma karaktär som sin föregångare. I England har det slutna (kontinental-) maximet öppnat sig åt havet, i de mest kontinentala delarna av kartogrammet finna vi en förvånande mörk ton. Måhända kan den sistnämnda tillskrivas inflytande från Adria, i alla fall kunna vi ej förneka, att till dess uppkomst icke skulle bidragit ursprungligen närmare kusterna bildad nederbörd, som dock, se fig. 4, ej får anses vara av uteslutande maritim härkomst.

Den sista figuren åskådliggör det kontinenta eftermiddagsmaximets försvinnande. I England har det maritima inflytandet fått överhanden, oaktat isohyeterna här även denna gång förskjutits västvart. I norra Tyskland har kustminimet vunnit terräng, skjutit en bred kil söderut och makat i stort sett alla isohyeter i samma riktning. Det sekundära rhenländska maximet måste vi lämna ur räkningen. Antagligen är England icke utan skuld därtill.

Från bild 6 flytta vi oss tillbaka till bild 1. Havets inflytande har vuxit, alla isohyeter ha skjutits in åt fastlandet, den nordtyska minimikilen har besegrat alla hinder och utbreder sig nu i östra delen av kartogrammet.

Sammanfatta vi det föregående, kunna vi säga, att kartogrammen väl ej givit oss bestämda predilektionsvägar, så att t. ex. Englands maxima under en följande vakt uppenbarade sig å distinkta gebit av kontinenten — de rhenländsk-westfaliska maximalfläckarna äro dock ej fria från misstankar i detta hänseende — men att å andra sidan bilderna otvetydigt ådagalagt eftermiddagsregnens spontant kontinentala genesis, medan nattregnen i större mått kunna tillskrivas maritim härkomst.

Frågan om regnens härkomst har på senaste tid fått aktualitet [14]). Jag vill icke här inlåta mig på referat av de

[14]) Se Homén, Th., Våra skogar och vår vattenhushållning, Helsingfors 1917, s. 61—78.

olika åsikter, som framträtt vid diskussionerna av denna fråga. I korthet kunde sägas, att man kan skilja mellan en »meteorologisk» och en »geografisk» riktning. Den förstnämnda håller mera på det maritima ursprunget, den senare betonar det kontinentala, avdunstningen från land, speciellt för sommarregnen.

De här framställda kartogrammen må lämnas som ett bidrag till den »geografiska» skolans arsenal. Eftermiddagsregnen, och de äro ju de dominerande, visas ha övervägande uppstått på land. Nattregnen äro av mera maritim härkomst. Dessa upprepningar kunna parallelliseras med satserna om det olika ursprunget för sommar- och vinterregnen: vi finna i själva verket, att också i detta hänseende den dagliga perioden utgör en kort rekapitulation av den årliga, meteorologernas motsvarighet till biologernas biogenetiska grundlag.

Über die tägliche Periode der Sommerregen in NW- und Mitteleuropa

Von

Henrik Renqvist.

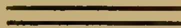
Referat.

Der Aufsatz enthält Zusammenstellungen über den täglichen Gang der Niederschläge der drei Sommermonate für 7 brittische und 17 Festlands-Stationen. Die Behandlung gründet sich auf die in den Fussnoten [3])—[13]) angeführte Literatur, und resultiert in den Tabellen S. 4 und S. 5, von denen die erstgenannte Promillezahlen für Intervalle von 4 Stunden enthält, die zweite aber absolute Zahlen — im Maasse $^{mm}/_{100}$ — für dieselben Zeitabschnitte darstellt. Wenn man somit alle Angaben der zweiten Tabelle für irgendwelche Station addieren würde, so erhielte man die Tagessumme, die, mit 92 multipliziert, die mittlere Niederschlagshöhe des Sommers angäbe. Diese Tabelle wird schliesslich auch kartographisch erleuchtet. Die Kurven der Kartogramme (Figg. 1—6)

bezeichnen Isohyeten. Das Maass ist, wie in der Tabelle, auch hier $^{mm}/_{100}$. Aus der kartographischen Darstellung, die meines Wissens die erste ihrer Art ist, werden nun einige Umstände dargetan:

Figg. 1—3 zeigen, wie in den Nacht- und Vormittags-Stunden der Einfluss des Meeres vorherrschend ist. Die binnenländischen Stationen erhalten durchweg weniger Niederschlag als die Küstenorte. Ein Blick auf Figg. 3 und 4 zeigt ferner, dass die Verteilung in den ersten Nachmittags-Stunden ganz umgestaltet worden ist. Jetzt ist der Küstensaum regenarm im Verhältnis zum Kontinente. Und wir können behaupten, dass das binnenländische Maximum nicht ein akzenturierter Rest des maritimen Maximums der ersten Morgenstunden ist — vergl. den Gang westwärts der englischen Isohyeten in Figg. 2 und 3 — sondern so zu sagen spontan, durch Verdunstung auf dem Lande, entstanden sein muss. In den folgenden Kartogrammen öffnet sich das brittische Maximum gegen den Ozean, das binnenländische arbeitet sich mehr ausgeprägt landeinwärts, und im Übergange von Fig. 6 zu Fig. 1 sehen wir deutlich, wie der maritime Einfluss Überhand genommen hat.

Kurz, die Kartogramme zeigen, dass die Nachtregen vorwaltend ozeanischer Herkunft sind, während die Nachmittagsregen hauptsächlich der Verdunstung von Landflächen zuzuschreiben sind.



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 6.

Versuch zur Erweiterung des Riemannschen Elementargesetzes.

Von

R. Malmström.

Nach dem von B. Riemann aufgestellten Elementargesetze ist die x-Komponente der vom einem Elektron e auf ein anderes Elektron e' ausgeübte Kraft

$$e'F_x = -\frac{\partial}{\partial x'}\left[\frac{ee'}{r}\left(1+\frac{u^2}{2e^2}\right)\right] + \frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial v_x'}\left[\frac{ee'}{r}\left(1+\frac{u^2}{2c^2}\right)\right], \qquad (1)$$

wo

$$u^2 = (v_x' - v_x)^2 + (v_y' - v_y) + (v_z' - v_z)^2$$

und v, v' die Geschwindigkeiten der beiden Elektronen relativ zu einem Koordinatensystem, welches selbst eine beliebige, gleichförmige, geradlinige Translationsbewegung haben kann.

Durch Ausführung der Rechnungen erhält man, wenn a und a' die Beschleunigungen der Elektronen bezeichnen,

$$e'F_x = \frac{ee'}{r^2}\cos(r, x)\left(1+\frac{u^2}{2c^2}\right) - \frac{ee'}{r^2}\frac{(v_x'-v_x)(v_r'-v_r)}{c^2} + \frac{ee'}{r}\frac{a_x'-a_x}{c^2}. \qquad (2)$$

Die drei Glieder rechts entsprechen Kräfte, die in den Richtungen der Verbindungslinie, der Relativgeschwindigkeit und der Relativbeschleunigung wirken.

Dieses Gesetz giebt alle elektrodynamische Erscheinungen, mit Ausnahme der Bewegung von β-Partikelchen in elektrischen und magnetischen Feldern, richtig wieder. Um es nach dieser Richtung hin zu erweitern, könnte man entweder den Ausdruck $\left(1+\frac{u^2}{2c^2}\right)$ in der Formel (1) durch eine andere Funktion der Relativgeschwindigkeit ersetzen oder das Hamilton'sche Prinzip aufgeben und in Analogie mit dem von W. Ritz in seiner Theorie eingeschlagenen Verfahren in der Formel (2) zunächst $\left(1+\frac{u^2}{2c^2}\right)$ im ersten Glied durch eine andere Funktion ersetzen und dann noch die übrigen Glieder mit anderen Funktionen der Relativgeschwindigkeit multiplizieren.

Bei dem ersten Verfahren stösst man auf Schwierigkeiten die davon herrühren, dass bei der Differentiation der neuen Funktion von u nach v_x' und t Glieder entstehen, welche, wenn es sich um die Bewegung eines Elektrons in elektrischen und magnetischen Feldern handelt, das Potential der ruhenden Elektrizität und die Komponenten des Vektorpotentials der elektrischen Ströme enthalten, multipliziert mit den Geschwindigkeits und Beschleunigungskomponenten des Elektrons und ihre Produkte. Wir wollen deshalb den zweiten Weg einschlagen und schreiben also, indem wir noch a' aus der Formel entfernen und $\frac{u^2}{2c^2}$ als Argument benutzen,

$$e'F_x=\frac{ee'}{r^2}\cos(r,x)\varphi\left(\frac{u^2}{2c^2}\right)-\frac{ee'}{r^2}\psi\left(\frac{u^2}{2c^2}\right)\frac{(v_x'-v_x)(v_r'-v_r)}{c^2} -\frac{ee'}{r}\chi\left(\frac{u^2}{2c^2}\right)\frac{a_x}{c^2}, \tag{3}$$

wo φ in zweiter Annäherung $=1+\frac{u^2}{2c^2}$, ψ und χ in erster Annäherung $=1$ sein müssen.

Für die Anwendung dieser Formel auf die Versuche mit

β-Strahlen können wir die Funktionen φ, ψ und χ nach Potenzen von $\frac{v_x}{c}$, $\frac{v_y}{c}$, $\frac{v_z}{c}$ entwickeln und nur die Glieder erster Ordnung beibehalten, weil v die Geschwindigkeit der Leitungselektronen ist. Wir erhalten so

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right) - \varphi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{v_x'v_x + v_y'v_y + v_z'v_z}{c^2}\\ \psi &= \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right) - \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{v_x'v_x + v_y'v_y + v_z'v_z}{c^2},\end{aligned} \tag{4}$$

wo

$$\frac{\beta^2}{2} = \frac{v'^2}{2c^2}$$

und φ', ψ' die Ableitungen von φ und ψ nach $\frac{\beta^2}{2}$ bedeuten.

Führt man diese Werte in die Gleichung (3) ein, lässt alle Glieder die noch Potenzen und Produkte von v_x, v_y, v_z enthalten fort und beachtet, dass bei den Versuchen über β-Strahlen a gleich Null ist, so erhält man

$$\begin{aligned}e'F_x = {} & \varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\cos(r,x) - \varphi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\cos(r,x)\frac{v_x'v_x + v_y'v_y + v_z'v_z}{c^2}\\ & -\psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\,\frac{v_x'v_r' - v_r'v_x - v_x'v_r}{c^2} + \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\,\frac{v_x'v_r'(v_x'v_x + v_y'v_y + v_z'v_z)}{c^4}\end{aligned} \tag{5}$$

Die Kraftkomponenten eines relativ zum Koordinatensystem ruhenden Elektrons erhält man hieraus in den man v_x, v_y und v_z gleich Null setzt. Diese werden also

$$\begin{aligned}e'F_x &= \varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\cos(r,x) - \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\frac{v_x'v_r'}{c^2},\\ e'F_y &= \varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\cos(r,y) - \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\frac{v_y'v_r'}{c^2},\\ e'F_z &= \varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\cos(r,z) - \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{ee'}{r^2}\frac{v_z'v_r'}{c^2}.\end{aligned} \tag{6}$$

Die Kraftkomponenten eines Stromelements erhält man wieder indem man in der Gl. (5) ev_x, ev_y, ev_z mit $i_x d\tau$, $i_y d\tau$ und $i_z d\tau$ ersetzt und alle Glieder die nicht v_x, v_y, v_z enthalten fortlässt. Diese werden also

$$\begin{aligned}
e'F_x = & -\varphi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'}{r^2}\cos(r,x)\frac{(v_x' i_x + v_y' i_y + v_z' i_z)d\tau}{c^2} \\
& + \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'}{r^2}\frac{(v_r' i_x + v_x' i_r)\,d\tau}{c^2} \\
& + \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'}{r^2}\frac{v_x' v_r'(v_x' i_x + v_y' i_y + v_z' v_z)d\tau}{c^4}, \\
e'F_y = & -\varphi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'}{r^2}\cos(r,y)\frac{(v_x' i_x + v_y' i_y + v_z' i_z)d\tau}{c^2} \\
& + \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'}{r^2}\frac{(v_r' i_y + v_y' i_r)d\tau}{c^2} \\
& + \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'}{r^2}\frac{v_y' v_r'(v_x' i_x + v_y' i_y + v_z' i_z)d\tau}{c^4}, \\
e'F_z = & -\varphi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'}{r^2}\cos(r,z)\frac{(v_x' i_x + v_y' i_y + v_z' i_z)d\tau}{c^2} \\
& + \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'}{r^2}\frac{(v_r' i_z + v_z' i_r)d\tau}{c^2} \\
& + \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{v_z' v_r'(v_x' i_x + v_y' i_y + v_z' i_z)d\tau}{c^4}.
\end{aligned} \tag{7}$$

Bei den Versuchen von Kaufmann und Bucherer werden homogene elektrische und magnetische Felder, parallel und gekreutz, benutzt. Ein homogenes elektrisches Feld erhalten wir theoretisch, indem wir uns eine unendliche Ebene mit positiver elektrischer Ladung von konstanter Dichte belegt denken. Wir haben dann in den Gl. (6) e durch $\varrho d\tau$ zu ersetzen und über die Ebene zu integrieren. Wählen wir hieren die YZ-Ebene, so hat die Feldstärke die Richtung der X-Axe und möge mit E_x bezeichnet werden. Die Kraftkomponenten werden

$$
\begin{aligned}
c'F_x &= \varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)c'E_x - \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)c'E_x\,\frac{v_x'v_x'}{c^2}, \\
c'F_y &= \qquad\qquad\quad - \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_x\,\frac{v_y'v_x'}{c^2}, \\
e'F_z &= \qquad\qquad\quad - \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_x\,\frac{v_z'v_x'}{c^2}.
\end{aligned}
\tag{8}
$$

Ist wieder die XY-Ebene mit Ladung belegt, so ist die Feldstärke E_z und die Kraftkomponenten

$$
\begin{aligned}
e'F_x &= \qquad\qquad\quad - \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_z\,\frac{v_x'v_z'}{c^2}, \\
e'F_y &= \qquad\qquad\quad - \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_z\,\frac{v_y'v_z'}{c^2}, \\
e'F_z &= \varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_z - \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_z\,\frac{v_z'v_z'}{c^2}.
\end{aligned}
\tag{9}
$$

Ein homogenes magnetisches Feld mit der Richtung der x-Axe wird theoretisch am einfachsten hergestellt indem man sich die xy-Ebene von Flächenströmen konstanter Dichte und Richtung der y-Axe durchflossen denkt. Die Kraftkomponenten erhält man aus den Gl. (7) in dem man $i_x = i_z = 0$ setzt, $d\tau$ als Flächenelement betrachtet und über die xy-Ebene integriert. Es ergiebt sich

$$
\begin{aligned}
e'F_x &= \qquad\qquad\qquad\qquad + \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_x'v_y'v_z' \,.\, 2\pi i_y}{c^4} \\
e'F_y &= \psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_z'\,2\pi i_y}{c^2} + \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_y'v_y'v_z \,.\, 2\pi i_y}{c^4} \\
e'F_z &= -\varphi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_y'\,2\pi i_y}{c^2} + \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_z'v_y'v_z' \,.\, 2\pi i_y}{c^4}.
\end{aligned}
\tag{10}
$$

Die Kraft hat eine in die Richtung von v' (das mit ψ' multiplizierte Glied) und eine senkrecht zum magnetischen Felde wirkende Komponente. Die letztere ist aber nicht einmal proportional dem Vektorprodukt von Geschwindig-

keit und magnetischer Feldstärke, sondern verschieden in der Richtung des Stromfeldes und senkrecht dazu, was ja apriori auch möglich sein kann. Von einer speziellen Wirkung des magnetischen Feldes auf das Elektron kan man also in dem betrachteten Falle nicht reden. Nur wenn $\varphi'=\psi$ angenommen wird und die von ψ' abhängigen Glieder vernachlässigt werden können, wird die von diesem Stromfeld ausgeübte Kraft dem Vektorprodukt von Geschwindigkeit und magnetischer Feldstärke proportional sein. Dieser Fall soll später behandelt werden. Zunächst wollen wir untersuchen, ob es nicht möglich ist auf dem Boden der vorliegenden Theorie ein homogenes magnetisches Feld herzustellen, welches diese Bedingung streng erfüllt. Das ist in der That der Fall. Denken wir uns noch die xz-Ebene von Flächenströmen konstanter Dichte in der Richtung der negativen z-Axe durchflossen, so entsteht wie im vorigen Falle ein nach der positiven x-Axe gerichtetes homogenes magnetisches Feld. Um die Kraftkomponenten zu berechnen hat man in den Gl. (7) $i_x=i_y=0$ zu setzen, i_z mit negativem Vorzeichen zu versehen und über die xz-Ebene zu integrieren. Das Resultat wird

$$
\begin{aligned}
e'F_x &= -\psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_x'v_y'v_z' \,.\, 2\pi i_z}{c^4}, \\
e'F_y &= \varphi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_z'\, 2\pi i_z}{c^2} - \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_y'v_y'v_z' \,.\, 2\pi i_z}{c^4}, \qquad (11)\\
e'F_z &= -\psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_y'\, 2\pi i_z}{c^2} - \psi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\frac{e'v_z'v_y'v_z' \,.\, 2\pi i_z}{c^4}.
\end{aligned}
$$

Wirken beide Felder zusammen und sind die Stromdichten gleich, $i_y=i_z=i$, so sind die Kraftkomponenten

$$
\begin{aligned}
e'F_x &= 0, \\
e'F_y &= (\varphi'+\psi)\frac{e'v_z' 2\pi i}{c^2} = \frac{\varphi'+\psi}{2}\,\frac{e'v_z' \,.\, 2 \,.\, 2\pi i}{c^2}, \\
e'F_z &= -(\varphi'+\psi)\frac{e'v_y' 2\pi i}{c^2} = -\frac{\varphi'+\psi}{2}\,\frac{e'v_y' \,.\, 2 \,.\, 2\pi i}{c^2}.
\end{aligned}
$$

In diesen Formeln ist $2 . 2\pi i$ gleich der magnetischen Feldstärke. Durch Einführung elektromagnetischer Einheiten ergiebt sich, wenn die Feldstärke mit H_x bezeichnet wird

$$
\begin{aligned}
e'F_x &= 0 \\
e'F_y &= \frac{\varphi' + \psi}{2} e'v_z' H_x, \qquad (12) \\
e'F_z &= -\frac{\varphi' + \psi}{2} e'v_y' H_x.
\end{aligned}
$$

Wenn wir hier noch $\frac{\varphi' + \psi}{2} = 1$ setzen würden, so würde das Elektron in diesem Felde ganz dieselbe Bewegung haben wie nach der ursprunglichen Lorentz-schen Theorie. Zunächst wollen wir aber die Formeln in dieser Gestalt behalten und sie auf die Versuche von Bucherer und Kaufmann anwenden.

Ein Stromsystem, wie das eben angewandte ist zwar nicht praktisch ausführbar. Man findet aber durch eine einfache, aber etwas umständliche Rechnung, die deshalb hier nicht angeführt werden soll, dass dieselben Formeln ganz streng gelten für die Bewegung eines Elektrons in einer unendlich langen Spule mit kreisförmigen Querschitt, und infolgedessen mit grosser Annäherung auch für eine im Verhältnis zum Durchmesser lange Spule. Es ist deshalb nicht unberechtigt, diese Formeln auf die Versuche mit β-Strahlen anzuwenden.

Bei den Versuchen von Bucherer bewegen sich die Elektronen von der Mitte eines kreisförmigen Kondensators (XY-Ebene) und das magnetische Feld ist senkrecht zum Elektrischen gerichtet (X-Axe). Die Kraftkomponenten werden durch Kombination der Gl. (9) und (12) erhalten. Die Bewegungsgleichungen sind also

$$m\frac{d^2x}{dt^2}= \qquad -\psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_z\frac{v_x'v_z'}{c^2},$$
$$m\frac{d^2y}{dt^2}= \qquad +\frac{\varphi'+\psi}{2}e'v_z'H_x-\psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_z\frac{v_y'v_z'}{c^2}, \tag{13}$$
$$m\frac{d^2z}{dt^2}=\varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_z-\frac{\varphi'+\psi}{2}e'v_y'H_x-\psi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_z\frac{v_z'^2}{c^2}.$$

Nur diejenigen Elektronen können heraustreten, für welche $v_z'=0$ ist. Aus der dritten Gl. geht hervor, dass $v_z'=0$ bleibt, venn es vom Anfang an Gleich Null war, und

$$\varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_z=\frac{\varphi'+\psi}{2}e'v_y'H_x. \tag{14}$$

Dann verschwinden auch die Y- und Z-Komponenten der Kraft und das Elektron bewegt sich geradlinig.

Ausserhalb des Kondensators wirkt nur das magnetische Feld. Für ein in der Richtung der Y-Axe herausgetretenes Elektron erhält man, da $v_y'=v'$, die als klein betrachtete Ablenkung aus der Formel

$$m\frac{d^2z}{dt^2}=-\frac{\varphi'+\psi}{2}e'v'H_x$$

oder

$$m\frac{d^2z}{dy^2}\left(\frac{dy}{dt}\right)^2=m\frac{d^2z}{dy^2}v'^2=-\frac{\varphi'+\psi}{2}e'v'H_x,$$

$$\frac{d^2z}{dy^2}=-\frac{\varphi'+\psi}{2\beta}\frac{e'}{m}\frac{H_x}{c}, \tag{15}$$

wo also β nach (14) aus der Gleichung

$$\frac{(\varphi'+\psi)\beta}{2\varphi}=\frac{E_z}{cH_x} \tag{16}$$

zu berechnen ist.

Für die Versuche von Kaufmann erhalten wir die Formeln durch Kombination der Gleichungen (8) und (12) wobei die Bewegungsrichtung der Elektronen z. B. die der Z-Axe sei. Nehmen wir auch hier kleine Ablenkungen und Ablenkungsgeschwindigkeiten an, so sind in den Formeln (8) Produkte von v_x' und v_y' zu vernachlässigen. Wird noch $v_z'=v'=$konst. angenommen, so lauten die Gleichungen zur Bestimmung der Ablenkungen

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=\varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)e'E_x,$$

$$m\frac{d^2y}{dt^2}=\frac{\varphi'+\psi}{2}e'\beta cH_x,$$

oder

$$\frac{d^2x}{dz^2}=\frac{e'}{m}\frac{E_x}{c^2}\frac{\varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right)}{\beta^2}, \qquad \frac{d^2y}{dz^2}=\frac{e'}{m}\frac{H_x}{c}\frac{\varphi'+\psi}{2\beta}, \tag{17}$$

Wir können jetzt die Funktionen φ und ψ so bestimmen, dass die vorliegende Theorie dasselbe Resultat ergiebt wie die von Lorentz. Zu diesem Zweck sind nur die erhaltenen Formeln (15), (16), (17), mit den entsprechenden aus der letzteren Theorie folgenden zu vergleichen. Diese Formeln lauten der Reihe nach, wenn in diesem Falle $\frac{v'}{c}$ mit α bezeichnet wird,

$$\frac{d^2z}{dy^2}=-\frac{e'}{m}\frac{H_x}{c}\frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha}, \tag{15'}$$

$$\alpha=\frac{E_z}{cH_x}, \tag{16'}$$

$$\frac{d^2x}{dz^2}=\frac{e'}{m}\frac{E_x}{c^2}\frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha^2},$$
$$\frac{d^2y}{dz^2}=\frac{e'}{m}\frac{H_x}{c}\frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha}. \tag{17'}$$

Werden die in den beiden Gruppen vorkommenden Funktionen von β und α gleichgesetzt, so erhält man für die Versuche von Bucherer

$$\frac{(\varphi'+\psi)\beta}{2\varphi}=\alpha,$$
$$\frac{\varphi'+\varphi}{2\beta}=\frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha} \tag{18}$$

und für die Versuche von Kaufmann die eqvivalenten Gleichungen

$$\frac{\varphi}{\beta^2}=\frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha^2},$$
$$\frac{\varphi'+\psi}{2\beta}=\frac{\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha}. \tag{19}$$

Aus den Gleichungen (18) sowie (19) erhält man durch Elimination von α

$$\left(\frac{\varphi'+\psi}{2}\right)^4+\beta^2\left(\frac{\varphi'+\psi}{2}\right)^2=\varphi^2. \tag{20}$$

Die einfachste Annahme die wir über die Funktionen φ und ψ machen können ist die, dass wir

$$\frac{\varphi'+\psi}{2}=1 \tag{21}$$

setzen. Es wird dann

$$\varphi=\sqrt{1+\beta^2}. \tag{22}$$

Aus den Formeln (18) oder (19) folgt jetzt

$$\beta = \frac{\alpha}{\sqrt{1-\alpha^2}}, \quad \alpha = \frac{\beta}{\sqrt{1+\beta^2}}.$$

Es entsprechen sich also die Werte $\alpha = 1$ und $\beta = \infty$.

Für den gefundenen Wert von φ erhalten wir also für die Versuche über β-Stralen ganz dieselben Resultate wie nach der in einer früheren Arbeit[1]) dargestellten Theorie, mit dem Unterschied dass jetzt nur die Relativgeschwindigkeit in den Gleichungen vorkommt.

Es möge noch der Fall behandelt werden, dass $\varphi' = \psi$ angenommen wird. Dann können wir auch als magnetisches Feld, dasjenige von einem System von Flächenströmen herrührende anwenden, wobei also für die Kraftkomponenten die Formeln (10) gelten. Für den Bucherer'schen Versuch gilt dann zunächst die (14) entsprechende Formel

$$\varphi\left(\frac{\beta^2}{2}\right) e' E_z = \varphi'\left(\frac{\beta^2}{2}\right) e' v_y' H_x,$$

weil das zweite Glied in der dritten Gl. (10) wegen $v_z' = 0$ fortfällt. Bei der Berechnung der magnetischen Ablenkung kommt dann diese Gl. im Betracht. Da wir Unendlich kleine Ablenkungen betrachten, so fällt dann in der letzten Gl. (10) das zweite Glied fort, da es $v_z'^2$ enthält. Für den Bucherer'sche Versuch gelten also wieder die Gl. (14) und (15) mit $\varphi' = \psi$.

Für den Kaufmann'schen Versuch kommen wieder die zwei ersten Gl. (10) zur Bestimmung der Ablenkungen in Betracht. Diese unterscheiden sich von der Gl. (12) durch die ψ' enthaltenden Glieder. Da in diesen $v_x' v_y'$ und $v_y'^2$ vorkommen und wir nur unendlich kleine Ablenkungen und

---

[1]) Zur Theorie der Versuche von Kaufmann und Bucherer über β-Strahlen. Öfversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar Bd LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 2.

Ablenkungsgeschwindigkeiten in Betracht ziehen, so können diese vernachlässigt werden.

Die Gleichung zur Bestimmung von φ erhalten wir also aus (20) wenn wir $\psi=\varphi'$ setzen. Da φ' die Ableitung nach $\frac{\beta^2}{2}$ ist, so wird die Differentialgleichung, falls

$$\frac{\beta^2}{2}=a \tag{23}$$

gesetzt wird,

$$\left(\frac{d\varphi}{da}\right)^4+2a\left(\frac{d\varphi}{da}\right)^2-\varphi^2=0 \tag{24}$$

oder, wenn β als unabhängige Variable eingeführt wird,

$$\frac{1}{\beta^4}\left(\frac{d\varphi}{d\beta}\right)^4+\left(\frac{d\varphi}{d\beta}\right)^2=\varphi^2. \tag{25}$$

Es möge noch erwähnt werden, dass man dieselbe Differentialgleichung für φ erhält, wenn man das Hamilton'sche Prinzip beibehält und also die Gl. (1), mit $\left((1+\frac{u^2}{2c^2}\right)$ durch $\varphi\left(\frac{u^2}{2c^2}\right)$ ersetzt, auf die Versuche über β-Strahlen anwendet, wobei allerdings gröbere Vernachlässigungen gemacht werden müssen.

Die Lösungen dieser Gleichungen lassen sich nicht in geschlossener Form darstellen. Wir wollen deshalb zunächst die Funktion für den Fall bestimmen, dass die ursprüngliche Lorentz'sche Theorie, welche eine konstante Masse annimmt, richtig wäre. Die Integralkurven haben nämlich in beiden Fällen einen wenigstens qvalitativ ähnlichen Verlauf.

Für die Bestimmung von φ für diesen Fall haben wir in der Gl. (18) $\psi=\varphi'$ zu setzen und $\sqrt{1-\alpha^2}$ zu streichen Es wird

$$\frac{\varphi'}{\varphi}\beta=\alpha, \quad \frac{\varphi'}{\beta}=\frac{1}{\alpha}$$

oder

$$\varphi'^2=\left(\frac{d\varphi}{da}\right)^2=\varphi$$

und

$$\sqrt{\varphi}=\frac{\beta^2}{4}+\text{ konst.} \tag{26}$$

Da φ für $\beta=0$ gleich 1 sein muss, wird die konst. $=1$ und

$$\varphi=\left(1+\frac{\beta^2}{4}\right)^2. \tag{27}$$

Für kleine β wird auch $\varphi=1+\frac{\beta^2}{2}$, wie das Riemann-sche Gesetz verlangt.

Für die elektrischen und magnetischen Ablenkungen (x und y) würde man nun beim Kaufmann'schen Versuch, falls die Feldstärken sogewählt werden dass die Proportionalitätsfaktoren beide gleich 1 sind, erhalten

$$\begin{aligned} x&=\frac{\varphi}{\beta^2}=\frac{\left(1+\frac{\beta^2}{4}\right)^2}{\beta^2}, \\ y&=\frac{1}{\beta^2}\frac{d\varphi}{d\beta}=\frac{1+\frac{\beta^2}{4}}{\beta}, \end{aligned} \tag{28}$$

und nach Lorentz

$$x=\frac{1}{\alpha^2}, \quad y=\frac{1}{\alpha}.$$

Beide geben also dieselbe Parabel $x=y^2$, aber nach den Gl. (28) streckt sich die kurve nicht bis zum Koordinaten-

anfangspunkt sondern hört bei $x=y=1$ entsprechend $\beta=2$, $\alpha=1$ auf. Beide Ablenkungen werden nämlich für $\beta=0$ und $\beta=\infty$ unendlich und ein Minimum tritt für beide bei $\beta=2$ ein. Jeder Punkt der Kurve wird von zwei Elektronen erzeugt, wobei der eine eine Geschwindigkeit $<2c$, der andere eine Geschwindigkeit $>2c$ hat.

Rein mathematisch erhält man natürlich Integralkurven, die das fehlende Stück der Parabel geben. Eine solche erhält man, wenn man vom Punkt $\varphi=1$, $\beta=0$ ausgeht und in der Gl. (26) das negative Vorzeichen verwendet

$$\varphi=\left(\frac{\beta^2}{4}-1\right)^2.$$

Diese formel stimmt mit dem Riemann'schen Gesetz überein, aber die magnetische Ablenkung wird Anfangs negativ, da

$$\frac{d\varphi}{d\beta}=\left(\frac{\beta^2}{4}-1\right)\beta.$$

Bei $\beta=2$ werden aber beide Ablenkungen $=0$ und für $\beta>2$ positiv und dieser Zweig gibt das fehlende Stück der Kaufmann'schen Kurve. Um die ganze Kurve zu erhalten müsste man also annehmen, dass von $\beta=0$ bis $\beta=2$ das Gesetz

$$\varphi=\left(1+\frac{\beta^2}{4}\right)^2$$

gilt, oberhalb $\beta=2$ aber dies und

$$\varphi=\left(\frac{\beta^2}{4}-1\right)^2$$

oder das letztere allein. Eine solche Annahme ist natürlich nicht gestattet.

Zeichnet man mit Hülfe der Isoklinen die Integralkurven den Differentialgleichungen (24) und (25), so findet man,

dass sie einen qualitativ ähnlichen Verlauf haben wie in dem eben besprochenen Falle. Um die ganze Kaufmann'sche und auch Bucherer'sche Kurve zu erhalten, muss man eine diskontinuität im Potential annehmen. Hiermit ist aber nich gesagt, dass es absolut unmöglich wäre, eine empirische Formel für die Kaufmann'sche Kurve aufzustellen, welche einen besseren Wert für φ zu berechnen gestatten würde.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 7.

Über den Verzerrungssatz
in der Theorie der konformen Abbildung

von

P. J. Myrberg.

I. Ein neuer Beweis des Verzerrungssatzes.

1. Eines der wichtigsten Hilfsmittel in der Theorie der Uniformisierung von mehrdeutigen analytischen Funktionen ist der von Herrn P. Koebe aufgestellte sog. *Verzerrungssatz* [1]). In derjenigen Form aber wo dieser Satz von Koebe dargestellt ist, besitzt derselbe den Übelstand, ungeheure Konstanten zu enthalten, die für den Satz keineswegs charakteristisch sind [2]).

Zu einer weitaus einfacheren Form bin ich durch den folgenden Beweis des Satzes gelangt, welcher sich auf ganz einfache Überlegungen stützt. Wir fangen damit an, im Anschluss an Koebe [3]) einen einfachen Hilfssatz abzuleiten.

2. Es sei $f(z)$ eine beliebige, ausserhalb des Einheitskreises eindeutige und einwertige analytische Funktion, welche in der Umgebung des unendlich fernen Punktes eine Reihenentwicklung der Form

---

[1]) *Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 1909.

[2]) Vgl. die explizite Darstellung des Satzes z. B. bei Fricke in den *Vorlesungen über die Theorie der automorphen Functionen*, Bd. II. S. 510.

[3]) *Ueber die Uniformisierung der algebraischen Kurven*, Math. Ann. 69 (1910), S. 46.

$$z + \frac{c_1}{z} + \frac{c_2}{z^2} + \ldots$$

besitzt.

Es sei ferner M_R das Maximum von $|f(z) - z|$ auf der Peripherie des Kreises K_R, dessen Gleichung

$$|z| = R\ (> 1)$$

ist. Dann ist auf dieser Peripherie

$$(1) \qquad |f(z)| \leqq R + M_R.$$

Das Ungleichheitszeichen gilt aber dann sicher für

$$1 \leqq |z| < R,$$

weil in der Ebene $f(z)$ die Bildkurve von K_{R_1} diejenige von K_{R_2} vollständig umschliesst, sobald $R_1 > R_2$ ist. Es ist also auf der Peripherie des Einheitskreises K_1

$$|f(z) - z| < R + M_R + 1.$$

Nun ist aber die Funktion

$$z\,(f(z) - z) = c_1 + \frac{c_2}{z} + \ldots$$

für $|z| > 1$ regulär, woraus folgt dass ihr Maximalmodul auf dem Kreise K_R mit wachsendem R jedenfalls nicht zunimmt. Es ist also

$$(2) \qquad RM_R \leqq \max |f(z) - z|_{|z|=1},$$

und somit nach dem eben Gesagten

$$M_R < \frac{R + M_R + 1}{R},$$

woraus folgt

$$M_R < \frac{R+1}{R-1}$$

und also nach (1)

$$|f(z)| < R + \frac{R+1}{R-1}, \tag{3}$$

zunächst für $|z| = R$, um so mehr aber dann für $1 < |z| < R$. Speziell ergibt sich hieraus, dass für Punkte z auf der Peripherie des Einheitskreises K_1 die Ungleichung (3) unabhängig von dem Werte von R (> 1) gültig ist.

Wir setzen jetzt in der Ungleichung (3) $R = 1 + \sqrt{2}$, wodurch die rechte Seite ihr Minimum erreicht, und gelangen so zu dem Resultat, dass für $|z| = 1$ stets

$$|f(z)| \leqq k \tag{4}$$

ist, wo k eine von der speziellen Wahl der Funktion $f(z)$ unabhängige Konstante bedeutet, deren Wert $< 2 + 2\sqrt{2}$ ist.

Weil hiernach auf der Peripherie des Einheitskreises K_1

$$|f(z) - z| \leqq k + 1$$

ist, so haben wir nach (2) für beliebige Punkte z ausserhalb des Einheitskreises

$$|f(z) - z| \leqq \frac{k+1}{|z|}. \tag{5}$$

Das gewonnene Resultat drücken wir in etwas allgemeinerer Form durch den folgenden Satz aus:

Satz. Wenn $f(z)$ eine ausserhalb des Kreises $|z - a| = \varrho$ eindeutige und einwertige analytische Funktion ist, welche in der Umgebung des unendlich fernen Punktes eine Reihenentwicklung der Form

$$cz + c_0 + \frac{c_1}{z} + \frac{c_2}{z^2} + \ldots$$

besitzt, so gilt für einen beliebigen ausserhalb des Kreises genommenen Punkt z die Ungleichung

$$(6) \qquad \left| \frac{f(z) - c_0}{c} - z \right| \leq \frac{(k+1)\varrho^2}{|z-a|},$$

wo k eine von der Wahl der Funktion $f(z)$ unabhängige numerische Konstante ist.

3. Es sei jetzt $\psi(z)$ eine beliebige innerhalb des Einheitskreises reguläre und einwertige analytische Funktion, welche in der Umgebung des Nullpunktes eine Reihenentwicklung der Form

$$z + c_0 z^2 + \ldots$$

gestattet. Die Funktion

$$\frac{1}{\psi\left(\frac{1}{z}\right)} + c_0$$

besitzt dann ausserhalb des Einheitskreises die Eigenschaften unserer mit $f(z)$ bezeichneten Funktion. Auf Grund von (4) haben wir daher für $|z| = 1$

$$(7) \qquad \left| \frac{1}{\psi(z)} + c_0 \right| \leq k.$$

Ferner bemerken wir, dass die Funktion $\frac{1}{\psi(z)}$ den Einheitskreis auf einen schlichten, den unendlich fernen Punkt enthaltenden Bereich abbildet, welcher den Nullpunkt sicher nicht als inneren Punkt hat, weil $\frac{1}{\psi(z)}$ im Einheitskreise nicht verschwindet. Weil aber anderseits die Randkurve dieses Bereichs nach Ausführung einer Parallelverschiebung um den Betrag $|c_0|$ in eine Lage übergehen soll, wo nach (7) ihre grösste Entfernung vom Nullpunkt $\leq k$ ist, so muss ersichtlich

$$|c_0| \leq k$$

sein. Aus (7) folgt aber dann für $|z| = 1$

(8) $$|\psi(z)| \geqq \frac{1}{2k}.$$

Dieses Resultat enthält den folgenden, zum ersten Mal von Herrn Koebe ausgesprochenen Satz[1]):

Satz. Wenn $\psi(z)$ *eine beliebige, innerhalb des Einheitskreises reguläre und einwertige analytische Funktion ist, welche die Bedingungen* $\psi(0) = 0$, $\psi'(0) = 1$ *erfüllt, so ist auf dem Rande* $|\psi(z)| \geqq \frac{1}{2k}$, *wo* k *die in* n° 2 *eingeführte absolute Konstante bedeutet.*

4. Wir setzen

$$\frac{1}{\psi(z)} = \varphi(z)$$

und erhalten auf Grund von (5) für $|z| > 1$ die Ungleichung

$$\left|\varphi(z) + c_0 - \frac{1}{z}\right| \leqq (k+1)\,|z|\,.$$

Hieraus ergibt sich mit Rücksicht auf die Relation $|c_0| \leqq k$

(9) $$\frac{1}{|z|} - k - (k+1)\,|z| \leqq |\varphi(z)| \leqq \frac{1}{|z|} + k + (k+1)\,|z|\,.$$

Wenn $f(z)$ irgend eine Funktion der in n° 2 betrachteten Art ist, so erhält man nach der Cauchyschen Formel[2]) für $|z| > 1$

$$f(z) - z = \frac{1}{2\pi i} \int\limits_{K_1} \frac{f(\zeta) - \zeta}{\zeta - z}\, d\zeta\,,$$

und also durch Differentiation

---

[1]) *Über die Uniformisierung beliebiger analytischer Kurven*, Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1907.

[2]) Eigentlich sollte man hier längs der Peripherie des Kreises $|z| = 1 + \varepsilon$ $(\varepsilon > 0)$ integrieren und nachher ε unbegrenzt gegen den Wert Null abnehmen lassen.

$$f'(z) - 1 = \frac{1}{2\pi i} \int\limits_{K_1} \frac{f(\zeta) - \zeta}{(\zeta - z)^2} d\zeta,$$

woraus sich nach S. 3 für $|z| > 1$ die Ungleichung

$$|f'(z) - 1| < \frac{k+1}{(|z| - 1)^2}$$

ergiebt.

Wird hier wieder $f(z)$ durch $\varphi\left(\frac{1}{z}\right) + c_0$ ersetzt, gelangt man zur Ungleichung

$$\left|\varphi'(z) + \frac{1}{z^2}\right| < \frac{(k+1)}{(1 - |z|)^2},$$

woraus die Ungleichungen

$$(10) \qquad \frac{1}{|z|^2} - \frac{k+1}{(1-|z|)^2} < |\varphi'(z)| < \frac{1}{|z|^2} + \frac{k+1}{(1-|z|)^2}$$

erhalten werden.

Aus (9) und (10) ziehen wir, wenn $|z|$ genügend klein ist, die folgenden Ungleichungen für den absoluten Wert von $\psi'(z)$:

$$(11) \qquad P(z) < |\psi'(z)| < Q(z),$$

wo

$$P(z) = \frac{\dfrac{1}{|z|^2} - \dfrac{k+1}{(1-|z|)^2}}{\left(\dfrac{1}{|z|} + k + (k+1)|z|\right)^2}$$

und

$$Q(z) = \frac{\dfrac{1}{|z|^2} + \dfrac{k+1}{(1-|z|)^2}}{\left(\dfrac{1}{|z|} - k - (k+1)|z|\right)^2}$$

ist.

5. Auf einem beliebig gewählten Radius OP des Einheitskreises markieren wir jetzt von dem Mittelpunkte O ausgehend, eine unendliche Anzahl Punkte

$$P_0\,(=0),\ P_1,\ P_2,\ P_3,\ \ldots,$$

so dass allgemein

$$\overline{P_{\mu+1}\,P_\mu} = \frac{1}{n}\,\overline{PP_\mu}$$

wird. Um diese Punkte als Mittelpunkte beschreiben wir Kreise K_μ ($\mu = 0, 1, 2 \ldots$), welche alle durch P gehen. Wenn wir mit $\psi'(z_\mu)$ den Wert der Derivierten $w'(z)$ im Punkte P_μ bezeichnen, so stellt

$$\frac{w(z)}{w'(z_\mu)}$$

eine im Kreise K_μ reguläre und einwertige Funktion dar, welche im Mittelpunkte den Abbildungsmodul eins hat.

Um hier jetzt von der Ungleichung (11) Gebrauch machen zu können führen wir die Transformation

$$z' - z_\mu = \frac{z - z_\mu}{r_\mu}$$

aus, wo r_μ der Radius des Kreises K_μ ist. Dieser Ähnlichkeitstransformation gegenüber verhält sich der Ausdruck

$$\left|\frac{w'(z)}{w'(z_\mu)}\right|,$$

als Quotient zweier Linienelemente, invariant, d. h. es ist

$$\left|\frac{\psi'(z')}{\psi'(z_\mu)}\right| = \left|\frac{w'(z)}{\psi'(z_\mu)}\right|,$$

wo $\psi(z')$ die transformierte Funktion darstellt. Links ha-

ben wir aber die Derivierte einer Funktion $\frac{\psi(z')}{\psi'(z_\mu)}$, welche im Kreise $|z'-z_\mu|=1$ die Bedingungen der oben mit $\psi(z)$ bezeichneten Funktion besitzt. Folglich gelten für $|z-z_\mu|=\frac{r_\mu}{n}$ die Ungleichungen

$$P\left(\frac{1}{n}\right)<\left|\frac{\psi'(z)}{\psi'(z_\mu)}\right|<Q\left(\frac{1}{n}\right),$$

vorausgesetzt, dass die Zahl n hinreichend gross ist.

Speziell bestehen die zuletzt geschriebenen Beziehungen für $z=z_{\mu+1}$. Indem wir uns für μ der Reihe nach alle ganze Zahlen $<m$ eingesetzt denken, und die so erhaltenen Ungleichungen untereinander multiplizieren, gelangen wir zu den Ungleichungen

$$\left[P\left(\frac{1}{n}\right)\right]^m<|\psi'(z_m)|<\left[Q\left(\frac{1}{n}\right)\right]^m. \tag{12}$$

Wir setzen weiter

$$\overline{OP}_m=1-\left(1-\frac{1}{n}\right)^m=r$$

und erhalten dann für (12) die neue Form

$$(1-r)^{\frac{\log P\left(\frac{1}{n}\right)}{\log\left(1-\frac{1}{n}\right)}}<|\psi'(z)|<(1-r)^{\frac{\log Q\left(\frac{1}{n}\right)}{\log\left(1-\frac{1}{n}\right)}}, \tag{12'}$$

wo $|z|=r$ ist.

Die zuletztgeschriebene Formel gilt, wenn die Zahl n hinreichend gross ist. Lässt man n ins Unendliche wachsen, erhält man

$$\lim_{n=\infty}\frac{\log P\left(\frac{1}{n}\right)}{\log\left(1-\frac{1}{n}\right)}=2k, \qquad \lim_{n=\infty}\frac{\log Q\left(\frac{1}{n}\right)}{\log\left(1-\frac{1}{n}\right)}=-2k.$$

Hiermit geht die Formel (12)' für $n = \infty$ in die neue

$$(13) \qquad (1-r)^{2k} < |w'(z)| < \frac{1}{(1-r)^{2k}}$$

über, wo $|z| = r$ einen beliebigen unterhalb eins liegenden Wert besitzen kann.

Durch die hiermit vollendeten Betrachtungen haben wir für den Verzerrungssatz die folgende Form gewonnen:

Wenn $\psi(z)$ eine innerhalb des Einheitskreises reguläre und einwertige analytische Funktion ist, welche im Nullpunkt den Abbildungsmodul eins besitzt, so gelten für $|z| < 1$ die Ungleichungen

$$(1-|z|)^{2k} < |\psi'(z)| < \frac{1}{(1-|z|)^{2k}},$$

wo k die oben eingeführte, von der speziellen Wahl der Funktion $\psi(z)$ unabhängige numerische Grösse bedeutet.

II. Einige Sätze über Potenzreihen.

6. Es sei

$$\varphi(z) = \frac{1}{z} + c_1 z + c_2 z^2 + \ldots$$

irgend eine in der Umgebung des Nullpunktes konvergierende Potenzreihe. Sie definiert dann eine analytische Funktion, welche die nächste Umgebung des Nullpunktes auf einen schlichten Bereich der φ-Ebene abbildet, welcher den unendlich fernen Punkt als inneren Punkt enthält.

Wir bezeichnen mit γ den Radius eines um den Nullpunkt als Mittelpunkt beschriebenen Kreises K_γ, welcher ganz in der genannten Umgebung liegt, d. h. wo die Funktion $\varphi(z)$ keinen Wert mehr als einmal erreicht. Die Funktion $\gamma\varphi(\gamma z)$ besitzt dann im Einheitskreise die Eigenschaf-

ten der Funktion $f\left(\frac{1}{z}\right)$ von N:o 2, und auf Grund von (4) haben wir also für $|z|=\gamma$

(14) $$|\varphi(z)| \leq \frac{k}{\gamma}.$$

Ferner gilt allgemein für $n \geqq 1$

$$c_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{K_\gamma} \frac{\varphi(z)}{z^{n+1}} dz,$$

woraus mit Rücksicht auf (14) folgt

$$|c_n| < \frac{k}{\gamma^{n+1}}$$

und also

$$\gamma < \sqrt[n+1]{\frac{k}{|c_n|}}.$$

Speziell erhält man für $n=1$

$$\gamma < \sqrt{\frac{k}{|c_1|}},$$

womit wir zu dem folgenden Satz gelangen:

Wenn

$$\varphi(z) = \frac{1}{z} + c_1 z + c_2 z^2 + \ldots$$

irgend eine in der Umgebung von $z=0$ konvergierende Potenzreihe ist, so ist der Radius des grössten um den Nullpunkt als Mittelpunkt beschriebenen Kreises, wo die durch diese Reihe definierte analytische Funktion noch eindeutig und einwertig ist, sicher kleiner als der nur von dem ersten Koëffizienten abhängige Ausdruck $\sqrt{\frac{k}{|c_1|}}$.

7. Es sei nachher

$$\psi(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots$$

irgend eine in der Umgebung des Nullpunktes konvergente Potenzreihe, wo $a_1 \neq 0$ ist. Sie definiert dann eine analytische Funktion, welche eine gewisse Umgebung des Nullpunktes auf einen schlichten Bereich der ψ-Ebene abbildet.

Wir bezeichnen mit γ_1 den Radius des grössten um den Nullpunkt als Mittelpunkt beschriebenen Kreises, wo die Funktion $\psi(z)$ noch eindeutig und einwertig ist, und ferner mit γ_2 den Radius eines damit konzentrischen, im allgemeinen kleineren Kreises, wo sie dazu endlich ist.

Für den ersten dieser Kreise erfüllt die Funktion

$$\frac{a_1}{\psi(z) - a_0} + \frac{a_2}{a_1},$$

welche in der Umgebung des Nullpunktes die Reihenentwicklung

$$\frac{1}{z} + c_1 z + c_2 z^2 + \ldots$$

mit

$$c_1 = \frac{a_2{}^2 - a_1 a_3}{a_1{}^2}$$

besitzt, die Bedingungen des vorhergehenden Satzes, und wir haben also

$$\gamma_1 < |a_1| \sqrt{\frac{k}{|a_2{}^2 - a_1 a_3|}}\,.$$

Ferner ist

$$\frac{1}{\gamma_2 a_1} (\psi(\gamma_2 z) - a_0)$$

eine innerhalb des Einheitskreises reguläre und einwertige analytische Funktion, welche daselbst die Reihenentwicklung

$$z + c_0 z^2 + \ldots$$

mit

$$c_0 = \gamma_2 \frac{a_2}{a_1}$$

besitzt. Nach n⁰ 3 ist daher $|c_0| \leq k$ oder also

$$\gamma_2 \leq k \left| \frac{a_1}{a_2} \right| .$$

Wir haben hiermit den folgenden Satz bewiesen:

Wenn irgend eine konvergierende Potenzreihe

$$a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots \qquad (a_1 \neq 0)$$

gegeben ist, so ist der Radius des grössten um den Nullpunkt als Mittelpunkt beschriebenen Kreises, wo die durch diese Reihe definierte Funktion regulär und einwertig ist, stets kleiner als der Ausdruck

$$|a_1| \sqrt{\frac{k}{|a_2^2 - a_1 a_3|}} .$$

Soll die Funktion in dem Kreise dazu noch endlich bleiben, so ist der Radius desselben höchstens gleich

$$k \left| \frac{a_1}{a_2} \right| .$$

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 8.

Några försök rörande ljudets reflexion och absorption.

Av

Karl F. Lindman.

1. I min uppsats »om ljudets ledning genom rör»[1]) omnämndes bl. a. ett försök, varigenom påvisades, att ett glasrörs ljudledningsförmåga i hög grad minskats, då ett tunnt sandlager fått avsätta sig på rörets med linolja bestrukna inre vägg. Det har på grund härav synts mig av intresse att undersöka, huruvida ett på liknande sätt alstrat kornigt överdrag på en plan glasyta medför en märkbar minskning av det från ytan reflekterade ljudets intensitet. Jag använde för detta ändamål en plan rektangulär glasskiva av storleken 70 cm $\times$ 81 cm (dess tjocklek var 2,3 mm). Sedan skivan på ena sidan bestrukits med linolja, siktades fin sand över den, så att ett tunnt och möjligast likformigt sandlager bildades på densamma. Då linoljan torkat, bildade den sand, som kvarstod, efter det skivan bragts i vertikal ställning, ett ogenomskinligt c:a 0,2 mm tjockt skikt. Såsom ljudkälla använde jag samma elektriska ringklocka, varav jag ofta betjänat mig vid mina tidigare akustiska försök. Klockan anbragtes i brännpunkten (A i fig. 1) av

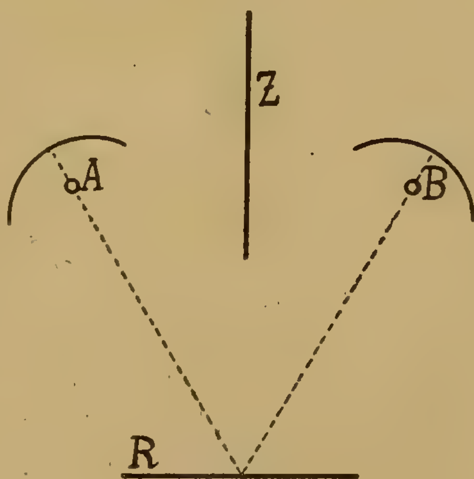


Fig. 1.

[1]) Finska Vet.-Soc:s Öfversigt, LIX, A. N:o 19; 1917.

en 50 cm vid sfärisk konkavspegel. Mikrofonen, som tjänstgjorde såsom mottagningsapparat, uppställdes likaså i brännpunkten (B) av en annan likadan spegel, varvid dess ljuduppfångande tratt var vänd mot spegeln. Den reflekterande plana skivan (R) uppställdes i vertikal ställning så, att de båda konkavspeglarnas axlar träffade skivan R:s mitt, bildande därvid lika stora vinklar med skivan. En mellan konkavspeglarna placerad stor zinkplåt Z avskärmade på ett tillfredsställande sätt den direkta verkan av ljudvågorna. Utslaget hos den med mikrofonen förbundna galvanometern var nämligen, då apparaterna voro lämpligt uppställda och infalls- resp. reflexionsvinkeln icke var alltför stor, i frånvaro av spegeln R endast omkring 3 % av det i närvaro av reflexionsspegeln erhållna utslaget. Vid de med glasskivan utförda försöken tjänade ömsom den med sandskiktet överdragna sidan och ömsom den blanka sidan såsom reflekterande yta[1]). De upprepade gånger utförda försöken, vid vilka infalls- och reflexionsvinklarna voro antingen 30° eller 60°, gåvo samstämmigt till resultat, att någon skillnad mellan de båda ytornas reflexionsförmåga icke var märkbar eller att, om en sådan överhuvudtaget förefanns, det från sandskiktet reflekterade ljudet i varje fall icke var mera än högst ett par procent svagare än det från den blanka glasytan reflekterade.

Teoretiskt har ljudets reflexion från ojämna eller skrovliga ytor undersökts av lord Rayleigh[2]). Han kommer därvid till den slutsatsen, att om den reflekterande ytan är ogenomtränglig för ljudet och de genom ojämnheterna alstrade sekundära ljudvågornas period är mindre än de infallande vågornas halva period, är den regelbundna reflexionen total vid varje infallsvinkel (några reflexions-

---

[1]) Ehuru, såsom av ett senare anfört försök skall framgå, den endast ned- och upptill fastgjorda glasskivan genom inverkan av ljudet själv försattes i svaga sekundära svängningar, voro de härigenom eventuellt alstrade störingarna lika stora, vare sig den ena eller den andra sidan av skivan tjänstgjorde såsom reflexionsyta, och inverkade följaktligen icke på försöksresultatet.

[2]) Theory of Sound (2:dra uppl.); II, p. 89—96; 1896.

spektra av högre ordning än den nollte kunna då icke förekomma). En extremt skrovlig yta bör därför, säger han, under nämnda villkor reflektera ljud av vanlig tonhöjd lika väl som om den vore teoretiskt jämn. På elementär väg kan även utan svårighet påvisas[1]), att ojämnheterna hos en reflekterande yta icke hava någon märkbar inverkan på reflexionen, ifall produkten av upphöjningarnas dubbla höjd och cosinus för infallsvinkeln är en liten bråkdel av våglängden. Då denna och upphöjningarna äro av given storlek, är alltså det sistnämnda villkoret så mycket bättre uppfyllt, ju större infallsvinkeln är. Vid min tidigare nämnda undersökning angående ljudets ledning genom rör och genom vissa andra försök har jag konstaterat, att en glasvägg av 2 mm:s tjocklek genomsläpper en så ringa bråkdel av en på densamma fallande ljudvågrörelse, att denna i många fall kan försummas (detta förutsätter dock, såsom senare närmare skall förklaras, att väggen icke själv försättes i märkbara transversalla svängningar). Emedan ojämnheterna hos det på den ovannämnda glasskivans ena sida befintliga sand-linoljeskiktet voro försvinnande små i förhållande till ljudets våglängd (ringklockans huvudton motsvarades av en våglängd i luft av c:a 30 cm), återstår såsom enda möjlighet för en förminskad reflexion att sandskiktet skulle utövat en märkbar absorption. Av det tidigare nämnda försöksresultatet framgår, att någon sådan knappast eller åtminstone i endast mycket ringa grad förekom, vilket även är förklarligt på grund av skiktets ytterst ringa tjocklek.

Mitt tidigare antagande, att den dåliga ljudledningsförmågan hos ett med ett tunnt sandskikt invändigt beklätt glasrör skulle betingas av en genom sandskiktets korniga struktur alstrad minskning i rörväggarnas reflexionsförmåga, måste tydligen uppgivas. Förmodligen står orsaken till den ifrågavarande verkan i främsta rummet att söka i den genom sandkornen alstrade högst väsentliga förstoringen av den inre rörväggens yta, vilken förstoring icke beledsagades av någon samtidig ökning — utan fastmer en viss minskning

---

[1]) Se t. ex. R. W. Wood, Physical optics (2:dra uppl.), p. 42; 1911.

— av rörvidden. Såsom Kirchhoff[1]) teoretiskt visat, beror den försvagning, som ljudet undergår vid sin fortplantning genom luften i cylindriska rör, delvis på ett värmeutbyte mellan den i röret befintliga gasen och den omslutande rörväggen. Ett överdragande av ett glasrörs inre vägg med ett kornigt sandskikt har därför förmodligen samma verkan som en betydlig förlängning av röret (den genom sandskiktet alstrade minskningen av rörvidden var vid mitt försök så pass ringa, att den icke på långt när kunde förklara hela den observerade försämringen av rörets ljudledningsförmåga).

Beträffande den av Regnault iakttagna inverkan av rappningen på väggarna av de underjordiska gallerier, som han undersökt i avseende å deras ljudledningsförmåga, till vilken iakttagelse jag hänvisade i min ovan citerade uppsats, torde denna verkan, enligt vad jag nu kan inse, åtminstone delvis hava betingats därav, att rappningen så att säga tilltäppte de i väggarna med all sannolikhet förut talrikt förekommande »kryphålen» för ljudet, varigenom väggarnas ljudabsorberande verkan till stor del upphävdes.

2. Vid en ökning av det på en glasskiva strödda sandskiktets tjocklek kan man vänta sig en minskning av det reflekterade ljudets intensitet. De i sanden förekommande tallösa porerna böra nämligen enligt lord Rayleigh's teoretiska betraktelser utöva en ganska betydlig absorption på ljudet — förutsatt, att sandskiktet icke är alltför tunnt. »It is probable», säger han (l. c., pg. 328) »that porous walls give a diminished reflexion, so that within a bilding so bounded resonance is less prolonged than if the walls were formed of continuous matter». Vid mina försök angående denna sak begagnade jag mig av en plan glasskiva av storleken 105 cm × 85 cm (dess tjocklek var 2,3 mm), som var anbragt i vågrätt läge och över vilken ströddes fin och torr sand av samma slag som den förut använda (finaste havssand). Emedan glasskivan vilade på fast underlag (lådor), torde några transversalsvängningar hos densamma knappast hava gjort

---

[1]) Pogg. Ann. **134**, p. 177; 1868.

sig i märkbar grad gällande. Försöksanordningen var för övrigt densamma som nyss, utom att infallsplanet nu självfallet var lodrätt. Ehuru glasskivan var ganska stor och befann sig ett gott stycke ovanom golvet, kunde vid denna anordning inverkan av främmande reflexioner från angränsande delar av golvet icke i fullt önskvärd grad undvikas. Genom mätning av verkan på mikrofonen, då mellanrummet mellan skärmen Z (fig. 1) och glasskivan upptogs av en annan metallskärm och någon reflexion från glasskivan icke kunde göra sig gällande, kunde emellertid storleken av dessa främmande reflexioners inverkan närmelsevis fastställas. Försök, som jag tidigare utfört med ringklockan såsom ljudkälla och mikrofonen såsom mottagningsapparat och vilka haft till ändamål att påvisa en eventuell interferensverkan av de från tvenne med varandra parallella och i förhållande till varandra förskjutbara metallskivor reflekterade ljudvågorna, hade givit ett negativt resultat, utvisande, att det på mikrofonen verkande ljudets svängningsperiod icke var så skarpt utpräglad, att någon märkbar interferensverkan kunde uppstå. Vid försöken rörande ljudets reflexion från den vågräta glasskivan kunde följaktligen de störingar, som härrörde av reflexionerna från golvet på vardera sidan om glasskivan (blott dessa delar av golvet behövde här tagas i betraktande), approximativt elimineras därigenom, att den på nyss angivet sätt mätta främmande verkan subtraherades från den, som erhölls, då endast skärmen Z befann sig mellan ljudkällan och mikrofonen (den undre kanten av Z befann sig då c:a 60 cm ovanom glasskivan, vars längre kanter voro parallella med infallsplanet). På grund av glasskivans vågräta ställning behövde någon oljning av denna skiva icke ifrågakomma. Infalls- och reflexionsvinkeln var vid dessa försök oförändrat = 45°. En överdragning av skivans övre yta med ett likformigt och möjligast tunnt sandlager (ett ogenomskinligt damskikt) hade, såsom man på grund av de tidigare försöken kunde vänta sig, icke någon märkbar inverkan på reflexionsförmågan. Då sandskiktets tjocklek ökats till c:a 4 mm, var det reflekterade ljudets intensitet c:a 65 % av det från den blanka

glasskivan reflekterade ljudets, d. v. s. sandskiktet absorberade omkring 35 % av den infallande ljudenergien. En ökning av sandskiktets tjocklek till c:a 8 mm medförde knappast någon märkbar minskning av den reflekterade intensiteten och således icke heller någon ökning av absorptionen. Det framgår härav, att det ljud, som inträngde i sanden och som således icke reflekterades vid det yttre gränsskiktet, nästan fullständigt absorberades redan inom det först använda c:a 4 mm tjocka sandlagret (den del, som eventuellt genomgått detta lager, absorberades ganska fullständigt efter återkastningen från glasskivan). Denna slutsats har även bekräftats genom direkta absorptionsförsök, till vilka jag senare skall återkomma.

Då det 8 mm tjocka sandskiktet, som betäckte glasskivan, genomdrogs med tätt invid varandra belägna fåror av 6 à 7 mm:s djup (fårorna voro $\perp$ mot infallsplanet), försvagades det reflekterade ljudet något (den reflekterade intensiteten var nu omkring 10 % mindre än förut). De genom fårorna alstrade ojämnheterna voro visserligen även nu små i förhållande till våglängden, men till följd av den förstoring, det absorberande lagrets yta undergick, ökades de verksamma porernas antal.

Ett med vatten genomdränkt 4 mm tjockt sandskikt reflekterade ljudet lika starkt som den blanka glasskivan. Att vattnet sålunda, praktiskt sett, återkastar ljudet totalt, bekräftades även genom ett annat enligt den först beskrivna försöksanordningen (reflexionsytan i verkalt läge) utfört försök. En på en trälist upphängd slät bomullsduk av samma dimensioner som den större av de båda förut använda glasskivorna, återkastade nämligen (vid en infallsvinkel av c:a 30°), så snart den blötts i vatten, ljudet lika starkt som den motsvarande glasskivan (såsom torr däremot endast omkring 15 % av den från glaset reflekterade intensiteten)[1]). Dessa resultat stå ävenledes i full överensstämmelse med

[1]) Tyndall observerade som bekant även, att en våt handduk fullständigt avskärmade ljudets verkan på en sensitiv låga, vilket försök jag bekräftat med användning av mikrofonen såsom ljuddetektor.

teorien. Om vi nämligen antaga, att en ljudvåg i luft av vanligt tryck träffar en vattenyta under infallsvinkeln φ, uttryckes förhållandet mellan den reflekterade vågens och den infallandes amplituder a och a' genom formeln[1])

$$a : a' = 1 - 0{,}0006\sqrt{1 - 17{,}5\, tg^2\, \varphi},$$

av vilken likhet följer, att ljudet reflekteras totalt, så snart infallsvinkeln är > c:a 13° och att reflexionen även vid normal incidens är i det närmaste total. Med användning av de av lord Rayleigh på nyss citerat ställe angivna allmänna formlerna finner man likaså för luft-glas (vi antaga, att ljudets hastighet i glas är 15 gånger så stor som hastigheten i luft och att glasets täthet är 2000 gånger så stor som luftens):

$$a : a' = 1 - 0{,}000067\sqrt{1 - 224\, tg^2 \varphi}.$$

Reflexionen från glas kan sålunda i själva verket med ännu större skäl än den från vatten anses för total vid varje incidensvinkel (totalreflexionens gränsvinkel för luft-glas är endast c:a 3,8°). Vid användning av en tunn glasskiva såsom reflektor kan visserligen skivan själv genom inverkan av ljudet försättas i laterala svängningar, varvid den kommer att verka såsom en sekundär ljudkälla. En märkbar del av den infallande ljudenergien fortplantar sig då skenbart genom skivan. Såsom tidigare nämnts, torde dock sådana svängningar knappast hava förekommit i märkbar grad hos den av mig använda större glasskivan. Då den vid de ovan först beskrivna försöken använda mindre glasskivan uppställdes omedelbart framför den med konkavspegel försedda mikrofonen, genomsläppte skivan skenbart c:a 1,5 % av det på densamma fallande ljudet. Sedan några fasta stöd anbragts på skivans bakre sida, upphörde i det närmaste all verkan på mikrofonen, vilket utvisade,

---

[1]) Se lord Rayleigh, l. c., p. 81; 1896.

att den först observerade verkan härrörde av svaga sekundära vibrationer hos glasskivan.

3. Försöken med bomullstyget föranledde mig att undersöka, huruvida en genom belastning alstrad spänning hos en dylik tygreflektor inverkar på reflexionsförmågan. Jag gjorde för detta ändamål bruk av en tät 0,3 mm tjock duk av vit satäng. Dess bredd var 75 cm och dess höjd mellan fållarna, i vilka tvenne trälister infördes, 80 cm. Då duken var belastad endast med den undre c:a 100 gr vägande trälisten (den övre tjänade till att uppbära duken), var det från duken återkastade ljudets intensitet (vid 30° infallsvinkel) endast c:a 7 % av det från den mindre i samma läge bragta glasskivan återkastade ljudets. Efter belastning med vikter av sammanlagt 12 kg *ökades* dess reflexionsförmåga till i det närmast det dubbla mot nyss. Ett mjukt ospänt tyg ger sannolikt i högre grad efter för luftens vibrationer, än vad fallet är med tyget i spänt tillstånd. Reflexionsförmågans ökning med belastningen berodde förmodligen i främsta rummet härpå.

För besvarandet av frågan, huruvida belastningen även inverkade på genomsläppligheten för ljudet, upphängdes duken framför mottagningsapparaten (mikrofonen jämte den därtill hörande konkavspegeln), då denna var uppställd mitt framför ljudkällan på ett större avstånd från denna (de båda konkavspeglarnas axlar sammanföllo därvid). I obelastat tillstånd genomsläppte duken c:a 45 % av den på densamma fallande ljudenergien, efter belastning med 12 kg omkring 50 %. Belastningen medförde således även en, om ock jämförelsevis ringa, ökning av genomsläppligheten för ljudet. Emedan tyget var av så-pass fast art, att duken knappast märkbart förlängdes genom belastningen, kan den ökade genomsläppligheten icke tillskrivas någon ökad genomtränglighet för luft, och torde därför få anses bero på transversalsvängningar hos den genom belastningen spända duken (dessa måste då även i sin mån hava inverkat på reflexionen). Huruvida de sålunda observerade förändringarna av reflexionsförmågan och genomsläppligheten skulle ökats eller eventuellt minskats genom en fortsatt

ökning av belastningen har jag tillsvidare icke undersökt. Måhända uppnå de ett maximum för en av tonhöjden beroende belastning, i vilket fall man skulle hava att göra med en resonansföreteelse.

Då duken (såsom obelastad) täckte den mot ljudkällan vända sidan av den mindre glasskivan, visade sig den totala reflekterade intensiteten bero av om duken berörde glasytan eller ej. Då duken var svagt spänd över skivan, så att den i de flesta punkter berörde glasytan, var den reflekterade intensiteten inemot 90 % av den från den obetäckta glasytan reflekterade. Då duken hängde löst på glasskivan, reflekterades omkring 60 %, och då den hängde fritt på ett avstånd av c:a 5 cm från den, omkring 30 %. Det sistnämnda talet motsvarar även till sin storleksordning vad man med hänsyn till de nyss anförda försöken angående dukens genomsläpplighet och reflexionsförmåga i detta fall kunde vänta sig. Då duken icke hängde fritt, kunde den i beröringspunkterna icke giva efter för luftvibrationerna, varför den från duken och glaset gemensamt reflekterade intensiteten då var väsentligt större och närmade sig den från den obetäckta glasskivan reflekterade. Det framgår av dessa försök, att om man medelst tygbeklädnad eller draperier vill minska ljudets återkastning från väggarna i ett rum, det för ändamålet använda tyget bör hänga löst på väggarna och helst icke beröra dessa.

Då det var av intresse att undersöka, om även en från början elastisk hinnas, t. ex. en gummimembrans, genomsläpplighet för ljud, ökas genom belastning (ensidig spänning), men den gummimembran, jag hade att tillgå, var av ganska ringa storlek, betjänade jag mig för detta ändamål av den försöksanordning, som jag tidigare använt vid försöken rörande ljudets ledning genom rör. Den såsom ljudkälla tjänande ringklockan inneslöts följaktligen i en glasklocka med tjocka väggar, varifrån ljudet utträdde genom en metalltratt och från denna leddes genom ett glasrör av 16 mm:s inre diameter, framför vars öppna ända mikrofonen (utan konkavspegel) var uppställd på c:a 5 cm:s avstånd. (Se fig. 1 i min uppsats om ljudets ledning genom rör).

Den rektangulära 12 cm höga, 9 cm breda och 0,5 mm tjocka gummimembranen, vars övre och undre ränder voro inklämda i var sin trälist, upphängdes mellan rörmynningen och mikrofonen ungefär mitt emellan båda (en metallskiva av samma storlek som gummimembranen avskärmade i detta läge all verkan på mikrofonen). Belastad endast med den 30 gr vägande undre trälisten, genomsläppte membranen icke fullt 1 % av den på densamma fallande ljudenergien, belastad med ytterligare 1 kg c:a 3 % och med 2 kg 5 à 6 %. En variation av ljudrörets diameter och avståndet mellan rörmynningen och hinnan medförde icke någon märkbar förändring av försöksresultatet. Genomsläppligheten, som städse var mycket ringa, ökades sålunda med belutningen närmelsevis proportionellt mot denna. Vid den största belastningen utgjorde hinnans förlängning ungefär $^1/_3$ av dess ursprungliga längd, i vilket fall hinnans tjocklek följaktligen minskats med omkring $^1/_3$ (på grund av tvärkontraktionen vid mitten icke fullt så mycket). Genomsläpplighetens tillväxt var sålunda väsentligt större än den, som enligt vanliga absorptionslagar skulle betingats av tjockleksminskningen och måste därför till väsentlig del hava förorsakats av den genom belastningen ökade spänningen, resp. de därigenom befordrade transversalvibrationerna.

Inverkan av tunna membraners transversalsvängningar framträdde synnerligen tydligt vid ett försök med en 0,03 mm tjock glimmerskiva, som medelst vax fästes lufttätt på den förut öppna ändan av det nyssnämnda glasröret av 16 mm:s inre diameter. Då ringklockans ljud leddes genom detta rör, genomsläppte glimmerskivan först c:a 50 % av ljudenergien. Sedan den till en liten ring böjde ändan av en kring glasröret lindad mjuk koppartråd bragts i kontakt med glimmermembranens mellersta del, varigenom membranens svängningsrörelse väsentligt motverkades, minskades denna procent till omkring 25 och, efter det en tunn bomullstapp (som själv knappast märkbart absorberade ljudet) lagts mellan membranen och koppartråden, till omkring 10. Vid ett fullständigt upphävande av membranens svängningsrörelse

skulle något märkbart ljud sannolikt icke gått genom membranen. Ett tunnt (0,1 mm tjockt) kopparbleck, som i sitt ursprungliga elastiska tillstånd genomsläppte några procent av ljudintensiteten, visade sig i själva verket såsom fullständigt ogenomträngligt, så snart det genom glödgning gjorts oelastiskt. Ljudets fortplantning från luft genom icke porösa skikt av ett fast (eller flytande) ämne synes sålunda så gott som helt och hållet betingas av de sekundära elastiska svängningar, i vilka dylika skikt kunna försättas genom inverkan av luftens vibrationsrörelse. Att ett poröst och icke alltför tjockt lager av en fast substans förmår genomsläppa ljud beror tydligen på att ljudet i detta fall fortplantas genom den i porerna befintliga luften. Ju mera genomträngligt för luftströmmar ett dylikt ämne är, desto lättare förmår även ljudet tränga genom detsamma. En analog uppfattning har även uttalats av amerikanarna Tuft[1]) samt Mc Ginnis och Harkins[2]).

4. De båda sistnämnda författarna, som undersökt vissa porösa ämnens genomtränglighet för ljud, uppgiva bl. a., att ett av dem undersökt fint nät av koppartråd skulle genomsläppt endast 76 % av det på nätet fallande ljudet. Detta resultat står dock icke i överensstämmelse med mina försök. Ett finmaskigt nät av mässingstråd — hålen i detta voro 0,2 mm × 0,2 mm stora och trådarna omkring 0,2 mm tjocka — förmådde icke, då det vid den nyssnämnda försöksanordningen placerades mellan den öppna ändan av ljudröret och den närbelägna mikrofonen, i märkbar grad avskärma ljudet. Tvenne på varandra lagda lager av samma nät hade icke heller någon mätbar verkan. Några andra uppgifter om det av Mc Ginnis och Harkins använda koppartrådsnätet anföras icke, än att dess massa per cm^2 var 0,1 gr. Emedan motsvarande kvantitet hos mitt nät var 0,08 gr, torde båda nätens genomtränglighet för luft varit ungefär lika stor. Den relativt stora försvagning av det genom nätet gående ljudet, som de nämnda

---

[1]) Am. Journal of Sc. (4), **11**, p. 357; 1901, citerad enligt den i följ. not nämnda publikationen.

[2]) Phys. Rev., **33**, p. 128; 1911.

författarne observerat, synes mig därför ganska tvivelaktig, synnerligast som man teoretiskt icke heller kan vänta sig någon sådan. Genom en teoretisk undersökning av cylindriska hinders inverkan på ljudvågorna kommer nämligen lord Rayleigh (*l. c.*, p. 311) till den slutsatsen, att klena trådar och även täta nät av sådana (t. ex. muslin) erbjuda ett så ringa hinder för ljudvågorna, att de knappast märkbart kunna störa (reflektera) dessa. Endast talrika med ett inbördes avstånd av en halv våglängd på varandra följande dylika nät skulle nämligen, säger han, om tonen är hög och skarpt utpräglad, möjligen kunna giva en märkbar interferenseffekt. Emedan tonhöjden vid Mc Ginnis och Harkins försök var väsentligt lägre än vid mina försök, skulle vid de förra försöken ännu mindre än vid de senare någon verkan av nätet vara att förvänta. Såvida icke möjligen olikheten i ljudens karaktär (de nämnda forskarne använde såsom ljudkälla en medelst en labialpipa alstrad kontinuerlig ton) kan förklara de olika försöksresultaten, måste orsaken till dessa sökas i någon av de väsentligt olika försöksanordningarna betingad omständighet.

Lika litet som ett fint metalltrådsnät förmådde ett grövre sådant märkbart försvaga det genom detsamma gående ljudet. Emedan jag sett uppgivet, att man bl. a. med tillhjälp av nät sökt motverka genljudet i stora salar, gjorde jag ett försök med ett fisknät (ett mörtnät), som upphängdes i 8 på varandra med ett avstånd av 15 cm (= halva våglängden av ljudkällans huvudton) följande varv mellan de båda konkavspeglar, i vilkas brännpunkter ljudkällan och mikrofonen befunno sig. Såsom man på grund av det nyss sagda kunde vänta sig, hade nätet ingen märkbar verkan på ljudet.

Om ljudet, i stället för att gå genom en mängd invid varandra belägna hål i ett skikt av försvinnande tjocklek, har att passera talrika invid varandra belägna smala luftkanaler av ändlig längd, försvagas ljudet i var och en av dem i enlighet med de lagar, som gälla för ljudets ledning genom rör. Då jag fyllde den förut öppna ändan av det 16 cm vida ljudledningsröret med ett knippe 10 cm långa och c:a 2 mm tjocka halmstråstycken, försvagade dessa

det genom dem gående ljudet med omkring 60 %. Försöket synes mig i viss mån kunna tjäna till att demonstrera den så gott som totala absorption, som det i en höstack inträngande ljudet enligt lord Rayleigh bör undergå.

5. Genom de följande försöken undersökte jag ljudets absorption i lager av sand samt koppar- och järnfilspån. Den försöksanordning jag därvid använde framgår av fig. 2. Ringklockan A var därvid placerad på ett sandunderlag och omslöts av ett i sanden nedstående 107 cm högt koniskt metallkärl B med tjocka väggar, som upptill slutade med ett kort cylindriskt rör av 21 mm:s inre diameter. På rörmynningen var medelst vax fastgjort ett litet av det tidigare använda fina metalltrådsnätet förfärdigat öppet kärl C, på vars vågräta botten ströddes den sand eller det metallpulver, vars genomsläpplighet för ljud var föremål för undersökning. Den för mätning av ljudstyrkan tjänande mikrofonen (denna var nu icke försedd med någon konkavspegel) var uppställd i närheten av kärlet C. De viktigaste vid dessa försök gjorda avläsningarna, vilka bilda en sammanhängande serie, äro sammanställda i följande tabell.

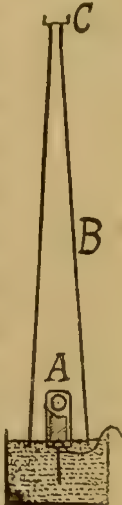


Fig. 2.

Ljudabsorberande lager	Genomsläppt ljudintensitet: Galvanometerutslag (i mm)	Genomsläppt ljudintensitet: medeltal	k
Kärlet C tomt	97; 99; 105; 97; 103	100 (= I_0)	
1 mm tjockt lager fin sand (kornens medelgrovlek 0,2 mm)	45; 45; 47; 43; 45	45	8,08
2 mm tjockt lager av d:o . .	22; 24; 25; 23; 24	23,6	7,27
3 „ „ „ „ „ . .	11; 10; 11; 13; 10	11,0	7,39
Kärlet C tomt	101; 98; 105; 102; 103	102 (= I_0)	
1 mm tjockt lager grövre sand (kornens medelgrovlek 0,6 mm)	66; 70; 67; 70; 70; 67	68	4,15
2 mm tjockt lager av d:o . .	50; 47; 56; 53; 50	51	3,51
3 „ „ „ „ „ . .	36; 33; 37; 23; 34	35	3,60
Kärlet C tomt	106; 103; 100; 108; 104	104 (= I_0)	
1 mm tjockt lager kopparfilspån	81; 83, 77; 81; 78	80	2,7
2 „ „ „ „	52; 48; 50; 53; 49	50	3,7
Kärlet C tomt	103; 100; 105; 107; 110	105 (= I_0)	
1 mm tjockt lager järnfilspån	80; 85; 79; 77; 75	79	2,7
2 „ „ „ „	50; 55; 49; 53; 54	52	3,4
Kärlet C tomt	101; 98; 105	101 (= I_0)	

Den sand, som först undersöktes, bestod av samma fina havssand, vars reflexionsförmåga tidigare undersökts. De finaste sandkornen hade dock avlägsnats genom siktning med det metalltrådsnät, varav kärlet C förfärdigats. Att, såsom av tabellen framgår, ett 1 mm tjockt skikt av detta sandprov genomsläppte 45 % av den infallande intensiteten (I_0), oaktat den ursprungliga sanden enligt de tidigare försöken reflekterade omkring 65 %, beror sannolikt i främsta rummet på olikheten i sandkornens medelgrovlek, i det att ljudet uppenbarligen bättre förmår intränga i grövre sand än i finare sådan. Till en del kan minskningen i reflexionsförmågan måhända även betingas av den mindre infallsvinkeln (0° mot 45°).

För styrkan I av det ljud, som genomgått n på varandra lagda skikt av ett poröst ämne av vävnadsstruktur, gäller enligt Mc Ginnis och Harkins (l. c.) exponentiallagen $I = I_0 e^{-kn}$, då I_0 betecknar det infallande ljudets intensitet och k är en för ämnet karakteristisk konstant. För att pröva, huruvida en analog lag även gäller för det genom planparallella sandskikt gående ljudet, skriva vi likheten under formen

$$I = I_0 e^{-kx},$$

varvid vi med x beteckna skiktets tjocklek, uttryckt i cm. Konstanten k kunde möjligen benämnas ämnets *ljudisolationskoefficient.* Värdet på I_0 fås genom bildandet av det aritmetiska medelvärdet av de intensiteter, som uppmätts i början och slutet av varje försöksserie, då kärlet C var tomt. En beräkning av k i de olika fall, som varit föremål för undersökning, har givit till resultat de värden, som äro anförda i tabellens sista kolumn. Betrakta vi först de värden på k, som hänföra sig till den finare sanden, finna vi, att de värden, som erhållits av försöken med de båda tjockare skikten (x = 2 resp. 3 mm), synnerligen väl överensstämma med varandra, varemot det tunnaste skiktet givit ett i någon mån större värde. Fullkomligt detsamma gäller även för de värden, som framgått av de med den grövre sanden gjorda observationerna. Då det är sannolikt, att de tunnaste sandskikten

icke voro, åtminstone överallt, exakt 1 mm tjocka, äro även de värden på k, som erhållits av försöken med dem, mindre tillförlitliga (hos de grövre skikten äro de vid tjockleksbestämningarna begångna felen självfallet av väsentligt mindre betydelse). Man kan även tänka sig, att metalltrådsnätet, som berörde sandskiktets undre yta, icke förhöll sig fullkomligt passivt, utan måhända genom tilltäppning av en del porer i någon mån bidrog till försvagningen av det genomgående ljudet, varvid denna verkan tydligen måste göra sig mest gällande hos de tunnaste skikten, på grund varav även de motsvarande värdena på k komme att bliva något för stora. Av det sagda framgår, att den till grund för beräkningarna lagda formeln $I = I_0 e^{-kx}$ gäller för ljudets gång genom sandskikt. Beakta vi vid medeltalsberäkningarna endast de värden på k, som erhållits av försöken med de grövre skikten (x = 2 resp. 3 mm), hava vi för den finare sanden k = 7,33 och för den grövre sanden k = 3,56. En ökning av sandkornens medelgrovlek medför sålunda en väsentlig ökning av genomsläppligheten för ljud, vilket utgör en bekräftelse av den tidigare dragna slutsatsen, att ett poröst ämnes större eller mindre genomsläpplighet för ljud betingas av den lätthet, varmed det kan genomträngas av luft. För x = 1 cm och k = 7,3 är I/I_0 = 0, 0007, d. v. s. ett 1 cm tjockt skikt av den undersökta finare sanden skulle hava genomsläppt endast 0,07 % av den på detsamma fallande ljudenergien. På grund av örats utomordentligt stora känslighet för även det svagaste ljud är det dock sannolikt, att ringklockans ljud skulle kunnat höras genom en dylik vägg. Det förtjänar även anmärkas, att den undersökta sanden sannolikt icke var fullkomligt torr, ity att den (såväl den finare som den grövre sanden), en längre tid stått i observationsrummet, utan att undergå någon särskild torkning. Såsom fullkomligt torr, skulle den ifrågavarande sanden förmodligen genomsläppt ljudet i någon mån bättre. Med användning av värdet k = 3,56 finner man, att ett 1 cm tjockt skikt av den grövre sanden skulle genomsläppt 2,9 % av det infallande ljudet. Om vi med ett ämnes *specifika ljudisolationsförmåga* förstå det inversa värdet av I/I_0 för

x = 1 cm, och om vi beteckna denna kvantitet med ξ, hava vi för den finare sanden ξ = c:a 1500 och för den grövre ξ = 34 (värdet $\xi = \infty$ motsvarar det fall, att ett 1 cm tjockt skikt av ämnet icke alls genomsläpper något ljud).

De med metallfilspånen anställda observationerna äro visserligen icke lika fullständiga som de föregående, men tillåta dock att draga några orienterande slutsatser. Filspånen, som framställts med tillhjälp av en och samma fil, voro till såväl storlek som form mycket ojämna. Deras medelgrovlek var något mindre än de grövre sandkornens (i genomsnitt icke fullt 0,5 mm). På grund av spånens oregelbundna form torde dock filspånslagren hava varit ungefär lika porösa som den grövre sanden, varför överensstämmelsen mellan de värden på k, som framgått av försöken med de 2 mm tjocka filspånskikten (för Cu k = 3,7 och för Fe k = 3,4), och det för den grövre sanden erhållna (3,56), synes förklarlig enbart såsom en följd av den ungefär lika stora porositeten. Värdet på k för kopparfilspånen är visserligen i någon mån större än det för järnfilspånen, men skillnaden mellan dessa värden är dock icke större, än att den kan anses falla inom felgränserna. De undersökta ämnenas olika specifika natur (speciellt deras värmeledningsförmåga) synes sålunda icke märkbart hava inverkat på ljudförsvagningen. Detta bestyrkes även i viss grad därigenom, att de värden på k, som erhållits av försöken med de 1 mm tjocka metallspånsskikten, äro lika för koppar och järn. Orsaken till att de sistnämnda värdena äro något mindre än den av försöken med dubbelt så tjocka skikt erhållna står sannolikt att söka däri, att det understa filspånskiktet, som bildade en väsentlig beståndsdel av de 1 mm tjocka lagren, på grund av filspånens oregelbundna form genom inverkan av metalltrådsnätet antagligen hade en mera porös struktur än de högre upp belägna skikten (sandkornen, som voro mer eller mindre avrundade, täckte vida bättre hålen i nätet, än vad fallet kunde vara med järnfilspånen; någon av metalltrådarna förorsakad »portilltäppning» kan knappast hava förekommit hos filspånskikten). En noggrannare undersökning skulle kräva, att man i stället för filspån skulle använda små

och lika stora kulor av de olika ämnena. Att, såsom nyss nämndes, kornsubstansens specifika egenskaper icke märkbart synes inverka på de av kornen sammansatta skiktens genomsläpplighet för ljud står i överensstämmelse med den av mig tidigare gjorda iakttagelsen, att ljudförsvagningen i rör icke märkbart är beroende av rörmaterialets specifika egenskaper. De konstanter, som ingå i det teoretiska uttrycket för dämpningsfaktorn i exponentiallagen för ljudintensitetens avtagande i rör (se min ovan citerade uppsats, pg. 3 och 4), hänföra sig i själva verket icke heller till rörmaterialet utan till den i röret befintliga gasen. Till de specifika materialegenskaperna räkna vi dock icke här porositeten, som, om den i större grad är förhanden, synes medföra en ökning av såväl ett kornlagers som ett av samma substans bestående rörs ljudförsvagande verkan. Ett 1 mm tjockt skikt nyss glödgadt kolpulver (av björkträ), vars finaste beståndsdelar såvitt möjligt avlägsnats genom siktning med ett nät av 0,4 mm:s hålvidd, genomsläppte högst 10 % av det infallande ljudet, vilket motsvarar ett värde på k av omkring 20! Ett 2 mm tjockt skikt av samma kolpulver genomsläppte knappast als något med mikrofonen mätbart ljud, medan ett lika tjockt lager finaste havssand (de finaste kornen hade icke avlägsnats från detta prov) genomsläppte 7 % (med användning av nyssnämnda värde på k finner man, att ett 1 cm tjockt lager av kolpulvret skulle genomsläppt endast omkring 5 miljardedelar av ljudet! För havssanden finge man åter enligt den nämnda observationen k = c:a 13, vilket innebär, att ett 1 cm tjockt lager av denna sand skulle genomsläppt omkring 2 miljondedelar av ljudintensiteten). Ehuru en del ytterst fint kolstoft icke kunnat avlägsnas från kolproven, torde dock den observerade mycket stora ljudförsvagningen hos kolpulvret delvis kunna tillskrivas kolkornens egen porositet.

Några försök med fuktad sand må slutligen här ännu omnämnas. Då i kärlet C (fig. 2) befann sig ett tunnt lager av den grövre sanden, genomsläppte denna, så länge den var torr, c:a 70 % av ljudenergien. Då den fuktats med vatten, försvann verkan på mikrofonen så gott som fullständigt.

Sedan torr sand ströttts på det våta lagret, så att det hela blev 3 mm tjockt, genomsläpptes åter ljud, varvid dettas intensitet småningom växte ända till c:a 15 % av det infallande ljudets styrka. Den påströdda torra sanden sög tydligen upp vattnet från det understa skiktet, varvid vissa genom hela skiktet gående porkanaler förblevo fyllda med luft och förmedlade ljudets transmission genom skiktet.

5. Tyndall[1]), som utfört observationer i stor skala angående atmosfärens akustiska förhållanden, fann bl. a., att varken dimma, regn eller snö förmår märkbart försvaga det ljud, som går därigenom, vilken slutsats stod i strid med en äldre uppfattning, enligt vilken små vattendroppar och snöflingor, skulle verka spridande och därigenom även försvagande på ljudet. Förfäktarna av denna åsikt togo emellertid icke i betraktande vattenpartiklarnas (resp. snöflingornas) litenhet i förhållande till de akustiska vågornas längd, vilket har tillföljd, att dessa partiklar, tillföljd av ljudvågornas böjning kring dem, icke kunna verka märkbart störande på ljudvågorna (emedan dessa knappast alls inträngа i vatten eller is, gå de oförsvagade förbi små därav bestående hinder). Lord Rayleigh (*l. c.*) kommer i själva verket på teoretisk väg till den slutsatsen, att dim- och regndroppar samt snöflingor lika litet som fina trådar eller nät kunna väntas verka störande på ljudet. Några försök, som jag utförde med kondenserad vattenånga och med vattenstrålar, bekräfta även i sin mån denna slutsats. Mellan ringklockan och mikrofonen (försedda med var sin konkavspegel) frambragtes ett artificiellt regn sålunda, att vatten fick nedströmma genom en sil, varvid vattenstrålarna upplöstes i mindre sådana genom en elektrisk laddning, som tillfördes silen och vattnet från en Whimsharsts influensmaskin. »Regnet» hade icke den minsta verkan på det genom detsamma gående ljudet. Försöken med kondenserad vattenånga utfördes på tvenne sätt. Enligt det ena inleddes ånga från en glaskolv med kokande vatten genom en gummislang i den i fig. 2 avbildade metalltratten, i vars understa del ringklockan

---

[1]) Pogg. Ann. Jubil. Bd, p. 668; 1874. — »Den Schall», p. 21—23; 1874.

då åter befann sig. Med tillhjälp av en annan gummislang, som sattes i förbindelse med en blåsbälg, kunde ångan åter lätt avlägsnas. Då tratten sålunda ömsom innehöll vattenånga och ömsom var tom, visade sig styrkan av det genom trattmynningen utträdande ljudet städse vara densamma (ångan fick dock icke fylla kärlets understa del, emedan ett vattenbeslag på ringklockan i någon mån inverkade på ljudet). Det andra sättet var följande. Ringklockan inneslöts i den förut använda glasklockan, ur vilken ljudet fick utträda genom en rund öppning av 7 cm:s diameter. Framför denna var på ett avstånd av 10 cm placerad en tratt, som uppfångade ljudet och ledde detta genom ett rör till mikrofonen. Mellan öppningen i glasklockan och tratten uppsteg en ångstråle av minst lika stor bredd som den nämnda öppningens. Vare sig ångan avkyldes genom utvidgning vid utströmning ur en slang eller om den såsom het uppsteg ur kokkärlet, kunde någon verkan av densamma på det genomgående ljudet icke observeras. Även om vi bortse från vattenpartiklarna, hade ljudet här att passera ett luftskikt, som var mättat med vattengas och — speciellt i det sistnämnda fallet — hade en väsentligt högre temperatur än omgivningens.

I litteraturen finnes många uppgifter om att ljudet av ett kanonskott kan reflekteras från moln, varvid höres ett utdraget sakta rullande[1]). Tyndall säger sig även en gång hava hört ett eko från »en optiskt genomskinlig atmosfär». I anslutning till en av Humbolt given förklaring av vissa företeelser av analog art förklarar Tyndall nyssnämnda observationer genom avtagandet, att ljudet erfar en partiell reflexion vid gränsskikten mellan luft av olika temperarturer och därav betingad olika halt av vattengas. På grund av den förändring, ljudets fortplantningshastighet undergår, då temperaturen eller fuktigheten förändras, måste i själva verket en viss brytning och reflexion förekomma vid dylika gränsskikt. Såväl av mina nyss anförda

[1]) Jmf. I. Arrhenius, Lehrb. d. kosm. Physik, p. 816; 1903.

försök som av teoretiska beräkningar framgår dock, att reflexionen vid en sådan gränsyta även i bästa fall är så ytterst svag, att endast en genom talrika på varandra följande inhomogeniteter upprepad verkan av denna art möjligen kan förklara de nämnda akustiska företeelserna i atmosfären. Då tvenne gasformiga medier gränsa till varandra, bestämmes förhållandet mellan det infallande och det vid gränsytan reflekterade ljudets amplituder a och a' vid normal incidens genom likheten

$$\frac{a'}{a} = \frac{\sqrt{\varrho_1} - \sqrt{\varrho}}{\sqrt{\varrho_1} + \sqrt{\varrho}} = \frac{V - V_1}{V + V_1},$$

varest ϱ och ϱ_1 beteckna de båda gasernas tätheter samt V och V_1 ljudets fortplantningshastigheter i dem. Med kännedom om ljudets fortplantningshastighet i fuktig luft[2]) finner man enligt denna formel, att om den ena gasen utgöres av torr luft av + 10° C och den andra av med fuktighet mättad luft av samma temperatur, det från gränsytan reflekterade ljudets intensitet är blott 0,0001 % av det infallande ljudets. Är den ena gasen atmosfärisk luft av rumtemperatur (+15° C) och den andra luft av + 100° C, mättad med vattenånga, reflekteras 1,7 %. Äro slutligen båda gaserna torr luft, den ena av 0° och den andra 10°, reflekteras blott 0,08 % av den infallande ljudenergien. Dessa beräkningar förutsätta, att övergången från det ena mediet till det andra sker plötsligt. Om, såsom i naturen vanligen är fallet, övergångsskiktets tjocklek belöper sig till en betydlig bråkdel av våglängden, är reflexionen ännu väsentligt svagare.

---

[1]) Se lord Rayleigh, l. c., pg. 82.

[2]) Ljudets hastighet i fuktig luft kan som bekant beräknas enligt formeln $V_f = V_t\left(1 + 0{,}16\frac{p}{h}\right)$, i vilken V_t betecknar hastigheten i torr luft, V_f hastigheten i fuktig luft av samma temperatur, p den mättade vattenångans tryck och h det atmosfäriska trycket. För ljudets hastighet V_t i torr luft av temperaturen t^0 C gäller åter formeln $V_t = V_0\sqrt{1 + \frac{t}{273}}$, där V_0 betecknar hastigheten i luft av 0° C (= 331 m/sek.).

Genom försök med bunsenlågor bekräftade jag den av Tyndall gjorda iakttagelsen, att de från dylika lågor uppstigande heta gaserna verka i viss grad avskärmande på ljudet. Då trenne vanliga bunsenlågor ställdes invid varandra under den öppning, genom vilken ljudet utträdde ur glasklockan vid den sist använda försöksanordningen, försvagades ljudet med omkring 30 %, ifall lågspetsarna befunno sig ett litet stycke under öppningen, och med 50 à 60 %, om lågorna nådde upp över öppningen. Då lågorna sänktes, så att de uppstigande gasernas temperatur vid sidan av öppningen var omkring 150°, var verkan endast obetydlig. Det framgår härav, att man, i motsats till vad jag först tänkte mig såsom en möjlighet, knappast kan i tillräcklig grad motverka den akustiska resonansen i byggnader medelst några på olika ställen anbragta system av gaslågor. Några försök som jag utförde med ett stort antal lågor, ordnade i en rät linje av 3 meters längd och på 5 cm:s inbördes avstånd, gåvo även ett negativt resultat, i det att de uppstigande gaserna endast i närheten av lågorna hade någon tydlig verkan. De inhomogeniteter, som kunna förefinnas i atmosfären, äro naturligtvis av en helt annan storleksordning än de, som uppkomma genom gaslågor, varför det även synes oegentligt, att såsom Tyndall gjort, tillämpa resultaten av de medelst dylika lågor gjorda observationerna på atmosfäriska förhållanden. I sin »Lehrbuch der kosmischen Physik» (p. 816) uttalar sig Arrhenius i hithörande frågor på följande sätt: »Man hat auch die Wirkung von Reflexionen in Fällen vermutet, in welchen sie wahrscheinlich keine merkliche Rolle spielen. Wenn z. B. Schallersheinungen, die man erwartet hatte, ausblieben, so nahm man an, dass dieselben an den Grenzflächen verschieden dichter Luftschichten reflektiert seien. Da aber in diesem Fall, sowohl die Dichte wie auch die Fortpflanzungs-Geschwindigkeit von der einen Schicht zur anderen sehr wenig veränderlich ist, so scheint die Erklärung kaum stichhaltig zu sein». Flera av de av Tyndall gjorda observationerna, som hänföra sig till vissa luftområdens skenbara ogenomtränglighet för ljud, hava som bekant senare (av Osborne Reynolds m. fl.)

förklarats genom en av temperaturolikheter och vindar betingad *brytning* av ljudvågorna.

På grund av förbränningsprodukternas heteorogenitet är det ganska svårt att bilda sig en uppfattning om huru pass väl de ovannämnda observerade verkningarna överensstämma med vad man teoretiskt kan vänta sig. För påvisande av den intensitetsförlust ljudet lider, då det genomgår *luftskikt* av olika temperatur, gjorde jag följande försök. Ett 1 m långt mässingsrör (inre diametern = 8 mm) upphettades medelst tvenne bunsenlågor till glödning på tvenne c:a 25 cm från varandra belägna ställen, medan röret på vardera sidan om dessa och mitt emellan dem hölls i smältande snö. Det genom röret gångna ljudet var då omkring 10 % svagare än när röret på alla ställen var av rumtemperatur. För att kunna jämföra denna observation med vad vi i ett dylikt fall kunna vänta oss, skola vi antaga, att luften inom röret på de heta ställena var c:a 500° och på de avkylda 0°. Om gränsen mellan tvenne luftlager av dessa temperaturer vore skarp, skulle, såsom man på tidigare angiven väg finner, det på övergångsstället reflekterade ljudets intensitet utgöra 6 $^0/_0$ av det ursprungliga ljudets. Emedan vid det ifrågavarande försöket förekommo fyra övergångsställen, vore den maximala försvagningen c:a 25 %. I verkligheten förekommo inga temperatursprång, varjämte det är tvivelaktigt, om temperaturskillnaderna verkligen voro fullt så stora som 500°. Den observerade intensitetsförlusten måste sålunda anses ganska väl motsvara vad man i detta fall teoretiskt kan vänta sig. För att ljudet skall märkbart reflekteras från gränsskikt mellan luft av olika temperaturer fordras det sålunda antingen en mycket stor temperaturskillnad eller också, såsom tidigare nämnts, en genom talrika gränsskikt mångfaldigad verkan.

Då man på ett öppet fält hör ett eko från en skogsrand, kan detta knappast i märkbar grad, såsom jag någonstädes sett uppgivet, härröra av ljudets återkastning från luften i skogen, utan åtminstone i huvudsak av reflexionen från trädstammarna. Luften innanför skogsranden skiljer sig visserligen i avseende å temperatur och

fuktighet något, men på långt när icke tillräckligt, från den på öppna fältet, och om några upprepade inhomogeniteter, jämförbara med dem, som sannolikt förefinnas hos luften inom molnen, kan det här icke bliva tal (i sist antydda fall skulle man för övrigt icke höra ett skarpt eko, utan ett ojämnt och utdraget sådant). Eko uppstår som bekant även på vissa ställen inom skogen, varest några luftlager av väsentligt olika beskaffenhet väl knappast förekomma. Att trädstammar förmå märkbart återkasta ljud framgår tydligt av ett försök, som jag utfört. En något över 1 m hög pappcylinder av 26 cm:s diameter återkastade nämligen i en riktning, som bildade en 120° stor vinkel med de infallande strålarna, omkring 8 % av den från en större plan glasskiva under 30° infallsvinkel reflekterade ljudintensiteten. En pappcylinder av 16 cm:s diameter återkastade däremot under samma omständigheter endast 2 %, vilket visar, att cylindriska fasta kroppars akustiska reflexionsförmåga hastigt växer, då diametern ökas. Speciellt de grövre trädstammarna i en skog måste följaktigheten återkasta ljudet ganska starkt. Befinner man sig i en skog på ett tillräckligt avstånd från gränsen till ett parti grövre eller ock tätare skog bör man kunna erhålla ett tydligt eko. Naturligtvis kunna även berg ofta vara orsaken till de ekon man hör i skogarna.

6. Slutligen återstår ännu att omnämna en observation, som tidigare icke torde hava gjorts och som knappast heller blivit teoretiskt förutsedd. Jag observerade nämligen, att *rök* (speciellt tobaksrök) *verkar ganska starkt dämpande på ljudet.* Då ringklockans ljud leddes genom ett 142 cm långt vågrätt glasrör av 16 mm:s inre diameter, framför vars öppna ända mikrofonen var uppställd, gav den med mikrofonen förbundna galvanometern ett utslag av c:a 80 skaldelar. Sedan jag blåst cigarettrök från munnen genom en gummislang i glasröret, så att detta fylldes därmed, gick utslaget ned till c:a 20 eller t. o. m. 15 skaldelar. I den mån röken satte sig inom röret, växte åter utslaget, och då röken avlägsnats genom blåsning av ny luft i röret, var utslaget åter lika stort som i början. För besvarande av frågan, huruvida

den ifrågavarande verkan härrörde enbart av kolpartiklarna i röken eller möjligen även var beroende av den fukt, som häftade vid dessa, gjorde jag några försök med möjligast torr rök. Sedan röret fyllts med luft, som torkats i svavelsyra och klorkalcium, infördes hastigt en genom en kork stucken brinnande cigarett i rörmynningen, varefter torr luft drevs genom den brinnande cigaretten i röret, varvid detta åter fylldes med rök. Ljuddämpningen var även nu mycket stark, men dock icke fullt så stor som vid det förra försöket. Vid de tre försök av detta slag, som jag utförde, gick galvanometerutslaget ned till c:a 30 skaldelar (från 80), men knappast därunder. Vid en upprepning av det först beskrivna försöket, varvid gummislangen, genom vilken röken blåstes i röret, invändigt fuktats med vatten, erhöll jag däremot ett minimiutslag av 10 skaldelar. Ehuru rökmängden vid de olika försöken sannolikt icke var precis lika stor och röken i den fuktiga luften måhända icke heller satte sig med samma hastighet som i den torra, erhöll jag dock det intrycket, att den fuktiga röken dämpade ljudet i någon mån starkare än den torra (för ett definitivt besvarande av denna fråga skulle fortsatta och noggrannare försök vara av nöden). Sanddamm, som erhölls genom att skaka fin sand genom röret, hade icke någon märkbar ljuddämpande verkan. Man kan tänka sig, synes det mig, att de (även specifikt) mycket lätta rökflingorna försättas i rörelse genom de mot dem stötande luftmolekylernas svängningar och därvid genom sitt tröghetsmotstånd motverka dessa. Om — utom en ringa mängd olja — även fukt häftar vid dem, är deras massa och följaktligen även motstånd större. Möjligt är dock även, att den stora porositet, som utmärker kolet (speciellt såsom nyss glödgat) i viss mån förorsakade den observerade företeelsen (jmf. härmed den ovan konstaterade utomordentligt starka ljuddämpningsförmågan hos kolpulver). Vad åter stoftpartiklarna i sanddammet beträffar, äro dessa åtminstone specifikt vida tyngre än rökpartiklarna och dessutom icke porösa. Sannolikt voro de icke heller lika tätt anhopade som rökpartiklarna. Emedan luften i större städer och deras närhet vanligen är om dagarna starkt be-

mängd med rök, torde denna i märkbar grad bidraga till, att ljudet av lokomotivens och fabrikernas visselpipor längre fram på dagen höres mindre tydligt och gällt än tidigt på morgnarna eller om natten. Många sångare och talare hava även, enligt vad för mig uppgivits, gjort den erfarenheten, att det är tyngre att göra sig hörd i en sal, som är fylld med tobaksrök, än i en med ren luft. Orsaken härtill står tydligen att söka, icke blott i rökens irriterande verkan på respirationsorganen, utan även i den ljuddämpning, som förorsakas av den i salen befintliga röken.

Zusammenfassung.

Als die eine Seite einer Glasscheibe nach Bestreichung mit Leinöl mit einer 0,2 mm dicken Schicht feinen Sandes überzogen wurde, hatte dies keinen merkbaren Einfluss auf das akustische Reflexionsvermögen der Scheibe, d. h., falls ein diesbezüglicher Unterschied überhaupt vorkam, so war der von der Sand-Leinölschicht reflektierte Schall jedenfalls nicht mehr als höchstens ein Paar Proz. schwächer als der von der blanken Glasfläche reflektierte (die Versuche wurden mit einem Einfallswinkel von 30° bez. 60° ausgeführt; als Schallquelle diente eine elektrische Klingel, als Schalldetektor ein mit einem Transformator bezw. Spiegelgalvanometer verbundenes Mikrophon). Dieses Versuchsergebnis bestätigt einen von Lord Rayleigh theoretisch gezogenen Schluss, nach dem eine für Schall undurchdringliche rauhe Fläche den Schall im allgemeinen ebenso gut reflektieren muss als wenn die Fläche vollkommen eben wäre. Das vom Verf. früher beobachtete schlechte Schall-leitungsvermögen einer mit einer dünnen Sandschicht innen bekleideten Glasröhre dürfte in erster Linie auf die durch die Sandkörner erzeugte höchst wesentliche Vergrösserung der inneren Oberfläche der Röhenwand zurückzuführen sein, welche Vergrösserung dieselbe Wirkung zu haben scheint wie eine gewisse Verlängerung der Röhre ohne Veränderung ihres Querschnittes.

Wenn die Dicke der auf einer grossen wagerechten Glasscheibe befindlichen Sandschicht allmählich vergrössert wurde,

so hatte dies zuerst eine Verringerung der reflektierten Schallintensität zur Folge. Als die aus feinem Meersand bestehende Schicht 4 mm dick war, war die reflektierte Intensität z:a 65 $^0/_0$ der von der blanken Glasfläche reflektierten, d. h. die Sandschicht absorbierte etwa 35 $^0/_0$ von der einfallenden Schallenergie. Eine Vergrösserung der Schichtdiche zu etwa 8 mm bewirkte kaum eine merkliche Abnahme der reflektierten Intensitet, woraus hervorgeht, dass derjenige Teil des Schalles, welcher in den Sand eindrang und somit an der äusseren Grenzschicht nicht zurückgeworfen wurde, in dem vorher benutzten z:a 4 mm dicken Schicht fast vollständig absorbiert wurde (der Bruchteil davon, welcher eventuell durch diese Schicht gegangen war, wurde nach der Zurückwerfung von der Glasscheibe absorbiert). Ein Durchziehen der 8 mm dicken Sandschicht mit dicht nebeneinander liegenden gegen die Einfallsebene senkrechten Furchen von 6 à 7 mm Tiefe, bewirkte eine Schwächung der reflektierten Schallintensitet um etwa 10 $^0/_0$, welche Wirkung wahrscheinlich der Vergrösserung der Oberfläche der schallabsorbierenden Sandschicht zugeschrieben werden kann. Eine von Wasser durchnässte 4 mm dicke Sandschicht reflektierte den Schall ebenso gut wie die blanke Glasfläche. Dass das Wasser also, praktisch genommen, den Schall totalt reflektiert, wurde auch durch Messung der Intensität des von einem nassen Baumwollentuche reflektieten Schalles bestätigt. Diese Versuchsergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Theorie, nach der Flüssigkeiten und nicht poröse feste Körper sich in Luft fortpflanzende Schallwellen stets so gut wie total reflektieren müssen (der Grenzwinkel der Totalreflexion ist in solchen Fällen immer recht klein, und sogar bei normaler Inzidenz muss die Reflexion fast total sein), während die Reflexion an porösen Wärden, in welche der Schall teilweise einzudringen vermag, schwächer sein muss. Eine Glasscheibe wirft indessen den Schall nur dann total zurück, wenn sie nicht selbst in merkbare Transversalschwingungen versetzt wird. Falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, so pflanzt sich — wie durch Versuche festgestellt

wurde — ein Teil der Schallenergie scheinbar durch das Glas hindurch, das dabei als eine sekundäre Schallquelle wirkt.

Als ein 75 cm breites und 0,3 mm dickes Tuch aus dichtem Satin mit 12 kg belastet wurde, vergrösserte sich sein Reflexionsvermögen auf etva das doppelte. Ein weiches ungespanntes Tuch gibt wahrscheinlich in höherem Grade nach für die Schwingungsbevegung der angrenzenden Luft, als wenn das Tuch sich in ungespanntem Zustand befindet, welches vermutlich die durch Belastung erzeugte Vermehrung des Reflexionsvermögens des Tuches erklärt. Auf ähnliche Weise erklärt sich wahrscheinlich auch die Beobachtung, dass wenn eine Glasscheibe sich hinter dem Satintuche und überall in Berührung mit ihm befand, der Schall bedeutend stärker reflektiert wurde, als wenn das Tuch die unmittelbar himter ihm stehende Scheibe nicht berührte (eine Wandbekleidung aus Gewebestoff dämpft also den Schall in einer Wohnung wesentlich mehr, wenn sie lose hängt, als wenn sie an den Wänden genagelt ist). Es zeigte sich ferner, dass die soeben erwähnte Belastung des Tuches eine, wenn auch verhältnismässig geringe (etwa 5 % betragende) Vermehrung der Schalldurchlässigkeit des Tuches bewirkte, welche Wirkung wahrscheinlich von den Transversalschwingungen des gespannten Tuches herrührte. Eine ähnliche durch Belastnung erzeugte Vermehrung der Schalldurchlässigkeit konnte auch bei einer Gummimembrane nachgewiesen werden. Der Einfluss der Transversalschwingungen dünner Membranen trat besonders deutlich hervor bei einem Versuch mit einer 0,03 mm dicken Glimmerscheibe, welche mittels Wax an dem vorher offenen Ende einer 16 mm weiten Glasröhre luftdicht befestigt wurde. Wenn der durch die Klingel erzeugte Schall durch die Röhre geleitet wurde, liess die Glimmerscheibe zuerst etwa 50 % der Schallenergie durch. Nachdem das Ende eines um die Röhre gewickelten weichen Kupferdrahtes in Berührung mit der Mitte der Glimmerscheibe gebracht worden war, wodurch die Schwingungen der Membrane wesentlicht gehemmt wurden, liess sie etwa 25 % und, nachdem ein dünnes Wattebäuschchen (das den Schall kaum merkbar selber

absorbierte) zwischen die Membrane und das Ende des Kupferdrahtes gelegt worden war, nur etwa 10 % durch. Bei einem vollständigen Aufhören der Schwingungsbewegung der Membrane wäre wahrscheinlich kein Schall durch die Membrane gegangen. Eine dünne Kupferscheibe, die in ihrem ursprünglichen elastischen Zustand einige Prozente des Schallintensität durchliess, erweis sich in der Tat als vollständig undurchlässig, nachdem sie durch Ausglühen unelastisch gemacht worden war. Die Fortpflanzung des Schalles durch nicht poröse Schichten eines festen Körpers scheint demnach fast vollständig durch diejenigen sekundären elastischen Schwingungen bedingt zu sein, in welche solche Schichten durch die Schwingungen der Luftmoleküle versetzt werden können. Dass eine poröse und nicht zu dicke Schicht einer festen Substanz für Schall durchlässig ist beruht offenbar darauf, dass der Schall in diesem Falle durch die in den Poren befindliche Luft fortgeflanzt wird (eine analoge Auffassung ist auch von dem Amerikaner Tuft ausgesprochen worden).

Ein sehr dichtes Kupferdrachtnetz — die Löcher hatten eine Grösse von 0,2 × 0,2 mm², während die Drähte nicht ganz 0,2 mm dick waren — vermochte den durchgehenden Schall nicht merkbar zu schwächen. Obwohl diese Beobachtung einem von Mc Ginnis und Harkins angeführten Versuchsergebnis widerspricht, nach dem ein Kupferdrahtnetz von der erwähnten Feinheit etwa ¼ der Schallenergie abzuschirmen sollte, bestätigt sie den von Lord Rayleigh theoretisch gezogenen Schluss, dass dünne Drähte sowie auch dichte aus solchen Drähten bestehende Netze ein so geringes Hindernis für die Schallwellen darbieten, dass sie im allgemeinen den Schall kaum merkbar reflektieren können. Wenn der Schall, anstatt durch eine dünne perforierte Schicht zu gehen, zahlreiche nebeneinander liegende Luftkanäle endlicher Länge zu passieren hat, so wird er in jedem von ihnen gemäss den für die Schalleitung in Röhren geltenden Gesetzen geschwächt. Als das vorher offene Ende der schon früher benutzten 16 cm weiten Schallröhre mit einem Bündel 10 cm langer und etwa 2 mm dicker

Strohstücke gefüllt wurde, schwächten diese den durch sie gehenden Schall um etwa 60 %. Der Versuch scheint die fast totale Absorption demonstrieren zu können, welche der in eine Heufeime eindringende Schall nach Lord Rayleigh's Aussage erleiden soll.

Durch die folgenden Versuche wurden Sand- sowie Kupfer- und Eisenfeilspänschichten mit Bezug auf ihre Schalldurchlässigkeit untersucht, wobei diese Schichten von einem feinen Messingsdrachtnetz getragen wurden. Es zeigte sich, dass die Stärke I des durch eine Sandschicht von der Dicke x cm gegangenen Schalles nach der Formel $I = I_0 e^{-kx}$ berechnet werden kann, wenn I_0 die Intensität des einfallenden Schalles und k eine von der Grösse der Sandkörner abhängige Konstante bedeuten. Für eine Sandprobe, bei welcher die mittlere Grösse der Körner etwa 0,2 mm betrug, ergab sich $k = 7{,}33$ und für eine andere, deren Körner durchschnittlich drei mal so grob waren, $k = 3{,}56$. Einem Zuwachs der Korngrösse bezw. der Porosität der Sandschicht entspricht Demnach ein schneller Zuwachs der Schalldurchlässigkeit, welches mit der oben ausgeprochenen Ansicht von der Ursache zu dieser Durchlässigkeit übereinstimmt. Nach der erwähnten Formel ergibt sich, dass eine 1 cm dicke Schicht von dem feineren Sande nur 0,07 % und eine ebenso dicke Schicht von dem gröberen 2,9 % der einfallenden Schallenergie durchlassen würden. Die untersuchten Sandproben waren eine längere Zeit im Beobachtungszimmer gestanden, ohne besonders getrocknet zu werden, und waren folglich wahrscheinlich nicht vollkommen frei von Feuchtigkeit. Sowohl für die Kupfer- wie für die Eisenfeilspänschichten, deren Porosität von derselben Grössenordnung wie die des gröberen Sandes war, wurden Werte für k erhalten, die innerhalb der Fehlergrenzen mit dem für den gröberen Sand erhaltenen übereinstimmt. Dass die spezifischen Eigenschaften der Kornsubstanz (z. B. das Wärmeleitungsvermögen) also nicht merkbar auf die Schalldurchlässigkeit der von den Körnern zusammengesetzten Schichten einzuwirken scheinen, steht im Einklang mit der vom Verf. früher gemachten Beobachtung, dass die Schallschwächung

in Röhren von der spezifischen Eigenschaft des Materials der Röhrenwände nicht merkbar abhängig ist. Zu diesen spezifischen Eigenschaften wird hier jedoch nicht eine eventuelle Porosität der Substanz gerechnet, welche Eigenschaft, falls sie in merklichem Grade vorhanden ist, die Schalldämpfende Wirkung einer Kornschicht sowie auch die einer aus derselben Substanz bestehenden Schallröhre zu vergrössern scheint. Frisch geglühtes Kohlenpulver, dessen feinste Bestandteile so weit wie möglich durch Sichten mit einem Netz von 0,4 mm Lochwerte entfernt worden waren, durchliess nämlich den Schall noch viel schlechter als feinster Meersand, welches wohl zum Teil auf die grosse Porosität des Kohlenstoffs zurückzuführen sein dürfte. — Eine z:a 1 mm dicke Sandschicht, die mit Wasser gefeuchtet worden war, lies den Schall fast gar nicht durch. Nachdem trockener Sand auf diese feuchte Schicht gestreut worden war, so dass die Gesamtdicke 3 mm betrug, wurde Schall wieder durchgelassen, wobei die Intensität des Schalles allmählich bis zu einem Maximiwert wuchs. Der aufgestreute trockene Sand saugte offenbar das Wasser aus der untersten Schicht, wobei gewisse durch die ganze Schicht gehende Porkanäle mit Luft gefüllt blieben und die Transmission des Schalles vermittelten.

Versuche mit einem artifiziellen »Regen» und mit kondensiertem, sowohl adiabatisch abgekültem wie auch heissem, Wasserdampf in Luft zeigten, dass weder Wassertröpfchen in der Luft noch eine Grenzschicht zwischen Luftlagern von verschiedener Feuchtigkeit und Temperatur den durchgehenden Schall im allgemeinen merkbar zu schwächen vermochten. Durch Versuche mit Bunsenflammen wurde die von T y n d a l l gemachte Beobachtung bestätigt, dass die von solchen Flammen aufsteigenden heissen Gase in gewissem Grade auf den Schall abschirmend einwirken. Es zeigte sich jedoch, dass eine merkbare derartige Wirkung diesen Gasen nur in der Nähe der Flammen zukommt, wo die Temperatur ausserordentlich hoch ist. Um diejenige Schwächung des Schalles nachzuweisen, welche zu erwarten ist, wenn der Schall sich durch *Luftschichten*

sehr verschiedener Temperatur fortpflanzt, wurde eine 1 m lange Messingröhre (der innere Durchmesser = 8 mm) mittelst zweier Bunsenflammen an zwei um z:a 25 cm von einander entfernten Stellen bis zum Glühen erhitzt, während die Röhre an jeder Seite von diesen und in der Mitte zwischen ihnen in schmelzendem Schnee gehalten wurde. Der durch die Röhre gegangene Schall war dann um etwa 10 % schwächer, als wenn die ganze Röhre von Zimmertemperatur war. Die so beobachtete Schwächung des Schalles entspricht annähernd dem, was man in diesem Falle theoretisch erwarten kann. Damit der Schall an Grenzschichten zwischen Luft von verschiedener Temperatur merkbar reflektiert werden soll, ist demnach — und zwar in Übereinstimmung mit der Theorie — erforderlich entweder eine viel grössere Temperaturdifferenz als was in der Atmosphäre jemals vorkommt oder auch eine durch zahlreiche aufeinander folgende Grenzschichten vervielfältigte Wirkung. Die in der Natur beobachtete Zurückwerfung des Schalles von Wolken kann also nur durch zahlreiche Inhomogenitäten der innerhalb der Wolken befintligen Luft bedingt sein. Wenn man auf offenem Felde ein von dem Rande eines Waldes kommendes Echo hört, so dürfte es häuptsächlich die Baumstämme und nicht die Luft im Walde sein, welche die Zurückwirkung des Schalles bewirken. Dass Bäumstämme in der Tat den Schall sogar recht kräftig zu reflektieren vermögen, geht aus folgendem Versuche hervor. Ein etwa 1 m haben und 26 cm weiter Pappzylinder reflektierte in einer Richtung, die mit der Fortpflantzungsrichtung des einfallenden Schalles einen Winkel von 120° bildete, etwa 8 % von der von einer grossen ebenen Glasscheibe unter einem Einfallsvinkel von 30° reflektierten Schallintensität. Ein Pappzylinder von 16 cm Durchmesser warf dagegen unter denselben Verhältnissen nur 2 % des Schalles zurück, welches beweist, dass das akustische Reflexionsvermögen zylinderförmiger Körper mit wachsendem Diameter schnell zunimmt. Diejenigen Echos, die man öfters in dem Innern eines Waldes hört, können demnach oft auf der Zurückwerfung des Schalles von den Baumstämmen beruhen, die sich

an der Grenze zu einer gröberen oder auch dichteren Wäldung befinden.

Durch einen Versuch wurde schliesslich nachgewiesen, dass Rauch (speziell Tabakrauch) *den Schall sogar sehr stark zu dämpfen vermag*, welche Beobachtung, so viel ich weiss, nicht früher gemacht worden ist. Als der Schall der elektrischen Klingel durch eine 142 cm lange und 16 mm weite wagerecht gehaltene Glasröhre geleitet wurde, nahm die Stärke des aus der Röhre austretenden Schalles sehr stark ab, falls Cigarettenrauch in die Röhre geblasen wurde, so dass diese sich mit Rauch füllte (in einem Falle sank der Ausschlag des Galvanometers von 80 bis zu 10 Skalenteilen). In dem Masse wie der Rauch sich in der Röhre setzte, nahm die Schallstärke wieder zu, und wenn aller Rauch wieder weggeblasen wurde, nahm die Schallstärke ihren Anfangswert an. Trockener Rauch (in trockener Luft) schien nicht ganz ebenso kräftig zu wirken wie feuchter, obwohl dies noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Sandstaub, der durch Schütteln feinen Sandes durch die Röhre erzeugt wurde, hatte keine merkbare Wirkung. Ob die schalldämpfende Wirkung des Rauches vielleicht dadurch bedingt wird, dass die Rauchpartikelchen durch die Schwingungen der Luftmoleküle in Bewegung versetzt werden und dabei auf sie dämpfend zurückwirken, oder ob sie durch die Porosität des Kohles (man beachte das hiervon oben Gesagte) oder durch irgend einen anderen Umstand bedingt ist, ist eine noch offene Frage. Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, dass der Rauch, womit die Luft in grösseren Städten des Tages gewöhnlich starkt gemengt ist, in gewissem Grade dazu beitragen könnte, das der Schall der Pfeifen der Eisenbahnlokomotive und Fabriken am Tage nicht so stark erscheint wie am Morgen oder in der Nacht. Der dicke Tabakrauch, der in grossen Sälen leider manchmal vorkommt, dürfte auch eine merkbare Schalldämpfende Wirkung haben.

Helsingfors, Physikalisches Institut der Universität, im März 1918.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 9.

Ueber Fulvinin
ein neues Harnstoffderivat.

Von

Ernst Edw. Sundvik.

(Eingereicht den 10 Mai, gedruckt den 30 August 1918).

Wie allbekannt ist, wird Violursäure (Nitrosobarbitursäure) durch starke Reduktionsmittel (Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff und, wie ich gefunden habe, am besten Natriumhydrosulfit) in Uramil überführt. Dies geschieht stets, wenn die Reduktion bei Gegenwart von Wasser ausgeführt wird.

Ich habe indessen mehrmals einen Körper wahrgenommen, der ohne Zweifel eine Zwischenstufe bei der Reaktion ausmacht und eine gelbe Lösung mit Alkohol giebt. Eine notwendige Bedingung für die Bildung dieses Körpers ist Wasser möglichst fern zu halten. — Ich habe den Körper auftreten gesehen: beim vorsichtigen Zusammenschmelzen von wasserfreier Oxalsäure und Violursäure und beim Kochen einer alkoholischen Violursäurelösung mit Zinkstaub. Eine für die Ausmittelung der Konstitutionsformel wichtige Synthese kann durch Erhitzung einer Mischung von Violursäure und Uramil erzielt werden. Wir wollen diese Reaktionen später näher berühren.

Der gelbe Körper wurde von mir schon im Frühling 1917 entdeckt und die Untersuchung desselben fast abgeschlossen, aber Mangel an Material hat die schliessliche Abfassung

und in Folge dessen die Veröffentlichung bis heute verspätet. Auch jetzt müssen einige Fragen unentschieden bleiben. —

Wenn wasserfreie Oxalsäure und Violursäure vorsichtig zusammengeschmolzen werden, und die Hitze bis zum Braunwerden gesteigert worden ist, so zieht Alkohol die gelbe Substanz aus; es ist aber nicht möglich sie von Oxalsäure und anderer Stoffen zu reinigen. Man kann jedoch alle Reaktionen mit dieser Lösung anstellen. Um die Substanz möglichst rein zu erhalten, habe ich die Methode gewählt eine alkoholische Violursäurelösung mit Zinkstaub zu reduzieren. Die Operation muss mit nur kleinen Mengen auf einmal vorgenommen werden.

Etwa 4—5 g der kristallisierten, gepulverten Säure wird in einem Kolben mit hinreichend viel Alkohol übergossen, ein Ueberschuss an Zinkstaub hinzugefügt und das Ganze längere Zeit (6—9 Stunden) im Kochen gehalten. Den an der Kolbenöffnung befestigten Kühler habe ich mit Chlorcalciumrohr versehen, um Luftfeuchtigkeit fernzuhalten. Eine sehr kleine Menge Wasser ist für die Reaktion nötig (die Säure enthält 1 Mol. Kristallwasser); einige Prozente aber sind schon hinreichend um die Lösung abzufärben, d. h. den schon entstandenen gelben Stoff in Uramil zu überführen. Verwendet man völlig wasserfreien Alkohol, so geht die Reaktion sehr langsam und unvollständig von statten. — Da der Körper vom Wasser gleich zerzetzt wird, giebt es leider kein Mittel, durch das man einen Schluss auf die Endreaktion ziehen könnte. — Auch bildet sich stets eine nicht unansehnliche Menge von Uramil bei jeder Darstellung. Es ist jedoch besser die Violursäure auch unter Verlust zu reduzieren, da sie schwerer als Uramil aus dem Hauptprodukt später zu entfernen ist.

Man lässt nunmehr den Zinkstaub sich absetzen, die heisse Lösung wird rasch durch einen Saugfilter gesaugt, der im Kolben zurückgebliebene Zinkstaub noch einmal mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht und wie das vorige Filtrat behandelt, dann einen Theil des Alkohols abdestilliert (im offenen Gefäss nicht verdunstet) und die übrig gebliebene Lösung über Nacht stehen gelassen. Violursäure und Uramil

(auch etwas Fulvinin) scheiden sich aus. Nun wird aus der durch Filtrieren erhaltenen Lösung der Alkohol fast völlig abdestilliert und die ausgeschiedene, feste Masse rasch zwischen Löschpapier gepresst und im Exsickator über Schwefelsäure getrocknet. Sie wird dann mit wasserfreiem Alkohol unter Erwärmen extrahiert, der Alkohol abdestilliert u. s. w., wie oben angegeben, wo nötig mehrmals. Wenn der Farbstoff sich vollständig und leicht im warmen Alkohol löst. ist er als rein anzusehen. Er darf auch, unter dem Mikroskop betrachtet, keine deutliche Spur von Kristallisation, sondern nur Körner und Krusten zeigen. Die Kristalle bestehen aus Violursäure und Uramil, auch da, wo sie dunkel gefärbt erscheinen. — Es ist klar, dass beim Darstellen des Stoffes grosser Verlust nicht zu vermeiden ist. —

Die verdünnte Lösung von Fulvinin ist fast rein orangefarben, die mehr konzentrierte etwas ins Bräunliche spielend. Auf Filterpapier macht ein Tropfen einen rein orangefarbenen Fleck. Eine Spur von Ammoniak ertheilt der Lösung eine violette Farbe. Dies zeigt, dass kein Ammoniak bei der Darstellung freigemacht wird, was bei der Konstitutionsbestimmung von Bedeutung wird.

In dem zurückgebliebenen Zinkstaub bleibt die grösste Menge des gebildeten Uramils haften. Um es freizumachen hat man nur die Masse mit Wasser durch Dekantieren auszuwaschen, bis es farblos abläuft und mit Ammoniak keine Färbung mehr zeigt. Wird der Zinkstaub dann unter Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge ausgezogen und die filtrierte Lösung mit Essigsäure angesäuert, so fällt Uramil als weisse, mikrokristallinische Masse aus.

Reaktionen: Das Fulvinin bildet, wie schon oben gesagt wurde, in mehr kompakter Form braune Krusten, zerrieben aber, oder wenn es sich als Pulver ausgeschieden hat, hat es eine mehr reine Orangefarbe. In Berührung mit Wasser zerfällt es fast sogleich; die Lösung wird rötlich, mit mehr Wasser wieder abgefärbt. In dieser Lösung ist Violursäure sehr leicht aufzuweisen durch ihre so charakteristischen Reaktionen. Daneben entsteht Uramil. Mineralsäuren zersetzen die alkoholische Lösung gleich, Alkalien geben Violur-

säurereaktionen. Ferrosulfatlösung erzeugt Blaufärbung und ein eingeworfener Kristall von Ferrosulfat wird fast augenblicklich blaugefärbt. Einmal im Exsickator getrocknet, bleibt jedoch der Stoff in gewöhnlicher Zimmerluft haltbar. Die trockene Substanz verträgt hohe Temperatur ohne zu schmelzen, zuletzt (über 200° C) zersetzt sie sich unter starker Gasentwicklung. — Die alkalische Lösung mit alkoholischer Zinkchloridlösung und dann mit alkoholischem Ammoniak tropfenweise versetzt giebt eine schöne, citronengelbe Färbung. — Mir scheint dies auf saure Eigenschaften des Körpers zu deuten.

Die Lösung des Fulvinins giebt ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Eine mehr koncentrierte Lösung lässt den roten Teil des Spektrums frei bis vor die Natriumlinie *D*. Der ganze übrige Theil des Spektrums ist absorbiert. Beim Verdünnen der Lösung mit Alkohol zieht sich die Absorptionsgrenze nach rechts über die Linie *D*, zuletzt bis zur Mitte zwischen *D* und *E*. Der Farbstoff ist also auffallend monochromatisch, lässt nur Rot und Rotgelb durch. —

Hier sei noch bemerkt, dass der Stoff von Zink nicht völlig befreit werden kann, wenigstens da er durch Reduktion mit Zinkstaub dargestellt worden ist. Die reinsten Producte (Analyse 4—5) enthielten etwa 1 % und weniger. — Ich habe Gründe anzunehmen, dass neben Uramil auch Fulvinin unter dem zurückgebliebenen Zinkstaub zu finden sei, natürlich als in Alkohol unlösliches Zinksalz.

Analysen: Bei jeder Verbrennungsanalyse habe ich das im Platinschiff zurückgebliebene Zinkoxid gewogen, es von der abgewogenen Menge Substanz abgezogen und die entsprechende Menge Wasser hinzuaddiert. Das Verbrennungsrohr war mit frisch reduziertem Kupfer beschickt.

1. 0.15834 g Subst. (abgewogen 0.1606 g, 0.0029 g ZnO enth. = 0.00064 H_2O) gaben 0.17685 g. CO_2 = 0.048232 g. C_2 = 30.46 % und 0.0460 H_2O = 0.0051565 H_2 = 3.25 %.

2. 0.1486 g Subst. (0.15075 abgew., 0.00275 g. ZnO enth. = 0.0006 g. H_2O) gaben 0.1661 g. CO_2 = 0.0453 g. C_2 = 30.48 %.

3. 0.7105 g. Subst. (0.7139 g. abgew., 0.0044 g. ZnO enth. = 0.001 g. H_2O) gaben 0.186333 g. N_2 = 26.23 % (Kjeldahl).

Diese Zahlen, im Mittel 30.47 % C_2, 3.34 % H_2 und 26.23 % N_2, entsprechen am nächsten der Formel $C_4 H_5 N_3 O_4$ mit dem Molekülargewicht 159.07, welche Formel 30.17 % C_2, 3.17 % H_2 und 26.42 % N_2 erfordert. Aus den erhaltenen Procenten berechnet sich (C_4) das Molekülargewicht 159, aus den N-Prozenten (für N_3) ein solches von 160, im Mittel also *159.* Eine einfache Erwägung zeigt, dass die Formel der analysierten Substanz richtiger $C_4H_3N_3O_3H_2O$ zu schreiben ist.

Später, seitdem ich alle bei der Darstellung nötigen Umstände besser berücksichtigen gelernt hatte, habe ich ein sehr reines Präparat erhalten. Hier folgen 2 damit gemachte Analysen:

4. 0.23727 g. (0.2402 g. abgew., 0.0024 ZnO enth. = 0.00053 g. H_2O entsprechend) gaben 0.2779 g. CO_2 = 0.0758 C_2 = 31.95 %, und 0.0563 H_2O = 0.00631 g. H_2 = 2.66 %.

5. 0.1950 g. (0.1972 g. abgew., 0.0018 ZnO = 0.0004 H_2O entspr.) gaben 0.2283 g. CO_2 = 0.06225 C_2 = 31.89 % und 0.0467 H_2O = 0.005184 H_2 = 2.66 %.

Die zur Analyse 4 gebrauchte Substanz enthielt 1.00 %, die zur Analyse 5 dagegen nur 0.912 % ZnO, d. h. die kleinsten Mengen, die in den analysierten Substanzen überhaupt gefunden wurden. Die Substanz für die Analysen 1—3 wurden über Nacht im Exsickator getrocknet, die für Analyse 4 und 5 in Vakuum über Swefelsäure 2—3 Tage lang entwässert. — Mangel an Material machte eine Stickstoffbestimmung der für die Analysen 4—5 gebrauchten Substanz unmöglich, aber die für Analyse 3 erhaltenen Prozente, 26.23 eines Moleküls von 159, giebt für ein Molekül 150 berechnet die Zahl 27.79 %.

Diese Prozente stimmen sehr wohl mit der Formel $C_4H_4N_3O_3$ d. h. $C_4H_3N_3O_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ überein, welche 31.99 % Kohlenstoff, 2.68 % Wasserstoff und 28.01 % Stickstoff, statt der gefundenen Mittelzahlen C_2 31.94, H_2 2.66 (und N_2

27.79) % erfordert. Diese Formel unterscheidet sich von der vorigen durch ein Weniges von ½ Mol. H_2O.

Konstitutionsformel des Fulvinins. Von der Violursäure,



$$\begin{array}{lll} NH & - & CO \\ | & & | \\ CO & & C - NOH \\ | & & | \\ NH & - & CO \end{array}$$



deren Formel (siehe oben) ist, ausgehend, ist es leicht einzusehen, dass die e i n f a c h s t e Formel des Fulvinins



$$\begin{array}{lll} NH & - & CO \\ | & & | \\ CO & & C = NH \\ | & & | \\ NH & - & CO \end{array}$$



(unter Weglassung des Wassers) sein muss.

Der Zinkstaub hat also ganz einfach der Violursäure ein Atom Sauerstoff entzogen. Der Wasserstoff, durch den Zinkstaub entwickelt, überführt einen Theil des Fulvinins weiter in Uramil,



$$\begin{array}{lll} NH & - & CO \\ | & & | \\ CO & & CH\,.\,NH_2 \\ | & & | \\ NH & - & CO \end{array}$$



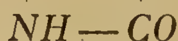
In soweit ist die Sache klar und einfach.

Die Analysen zeigen, dass ein solches Molekül 1 Mol. H_2O gebunden hat und dass in Vakuum die Hälfte leicht abgegeben wird, dagegen die andere Hälfte fester gebunden ist.

Eine solche Formel,



$$\begin{array}{lll} NH & - & CO \\ | & & | \\ CO & & C = NH\,.\,\tfrac{1}{2}H_2O \\ | & & | \\ NH & - & CO \end{array}$$



zeigt sich doch bei näherer Betrachtung weniger glaubhaft, ja unmöglich, und das aus folgenden Gründen:

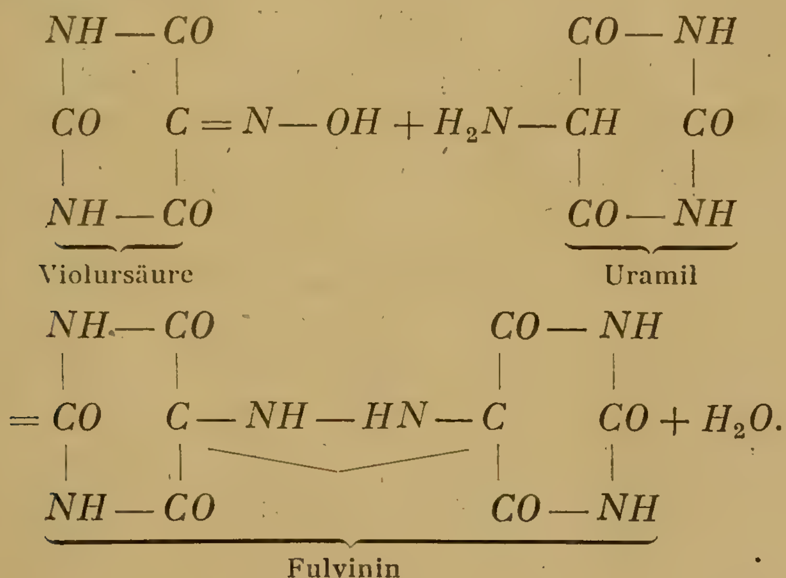
1. Ein halbes Molekül Wasser kann nicht mit einem Molekül eines anderen Stoffes vereinigt werden, insofern dass das Molekül des letzteren nicht verdoppelt wird, da ein ganzes Molekül sich damit vereinigen kann.

2. Der Körper wäre der Formel nach ein Säureimid. Solche sind überhaupt nicht gefärbt, am wenigsten wenn sie der alifatischen Reihe gehören.

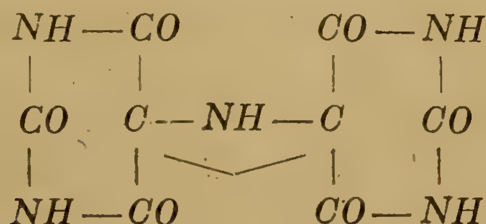
3. Durch Hydrolyse zerfällt der Stoff durch Aufnahme von H_2O in Violursäure und Uramil.

4. Beim Zusammenschmelzen von Violursäure und Uramil bildet sich Fulvinin. — Für diese Synthese hat man nur diese Stoffe in molekulare Mengen zusammen zu reiben, die Masse mit Wasser durchzufeuchten und dann langsam zu erhitzen. Bei etwa 125°—140° nimmt sie eine braune, in Violett ziehende Farbe an. Man extrahiert erst mit wenig Alkohol, um unveränderte Violursäure zu entfernen, dann wird die Masse mit grösseren Mengen Alkohol ausgekocht. Die Lösung zeigt alle Reaktionen des Fulvinins, Farbe, Zersetzungen, auch das Absorptionsspektrum, genau wie das durch Zinkstaub aus Violursäure erhaltene.

Diese Reaktion kann meines Erachtens nur in folgender Weise vorsichgehen:



Man vorgleiche übrigens die beiden Stoffe Purpusräure und Fulvinin. Die Formel jener ist durch

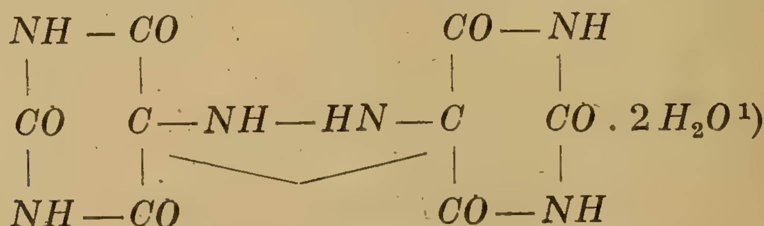


ersichtlich, unterscheidet sich also nur dadurch, das es nur *ein* NH enthält. Die beiden Körper müssen in vielen Beziehungen verwandt sein. Die Purpursäure entsteht aus Alloxan und Uramil und zerfällt sehr leicht in diese beiden Komponenten, gerade wie das Fulvinin aus Violursäure und Uramil entsteht und leicht in dieselben Komponenten zerfällt. Beide Stoffe sind also instabil und es scheint mir ganz natürlich, dass die Gruppe $C-NH-HN-C$ noch mehr instabil sein muss, als die Gruppe $C-NH-C$. Es scheint mir, dass die beiden Formeln einander stützen. Es ist auch ziemlich deutlich, dass diese Atomkomplexe die chromogenen Gruppen ausmachen. —

Beim Erhitzen nimmt das Fulvinin eine dunklere, braune Farbe an. Ich habe darum kein Versuch gemacht das Wasser in dieser Weise zu bestimmen, um so mehr, als Mengel an Stoff eine solche Bestimmung schwer ausführbar machte. Auch scheinen mir die angeführten Analysen in dieser Hinsicht genügend zu sein.

Schlussfolgerungen.

1. Bei der Einwirkung von Zinkstaub und einigen anderen reduzierenden Substanzen auf Violursäure wird dieser 1 Atom Sauerstoff entzogen, 2 solche Gruppen vereinigen sich zu einer neuen Verbindung von rot- bis bräunlichgelber Farbe, die in Alkohol mit rötlich-gelber Farbe löslich ist. Der Körper, dessen Konstitution durch die Formel



[1]) 1 Mol. Wasser geht in Vakuum über Schwefelsäure leicht weg.

angegeben wird, ist seiner Zusammensetzung gemäss mit Purpursäure verwandt und wie diese sehr instabil. Mit Wasser zerfällt er sogleich in Violursäure und Uramil.

2. Die Konstitution wird nicht nur durch die Zersetzung in Violursäure und Uramil, sondern auch durch die Synthese aus denselben Stoffen klar gelegt, ganz wie die Purpursäure aus Alloxan und Uramil sich bildet, sich aber auch in dieselben Stoffe zersetzt.

3. Der Körper, dem ich den Namen Fulvinin gegeben habe, verträgt hohe Temperaturgrade, ohne zu schmelzen. Zuletzt wird er unter beträchtlicher Gasentwicklung zersetzt.

4. Mineralsäuren und Alkalien zersetzen das Fulvinin gleich. Alkohol und Aceton scheinen die besten Lösungsmittel des Fulvinins zu sein. — Einmal getrocknet ist der Stoff luftbeständig. — Organische Säuren wie Oxalsäure und Essigsäure verträgt der in Alkohol gelöste Körper besser, wenn nur kein Wasser zugegen ist. —



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 10.

Bemerkung zu dem Aufsatz »Zur Theorie der Elektrodynamik»

von

R. MALMSTRÖM.

Wenn man die in dem oben genannten Aufsatz[1]) für die x-Komponente der gegenseitigen Wirkung zweier Elektronen aufgestellte Formel

$$e'F_x = -\frac{\partial}{\partial x'}\left[\frac{ee'}{r}\left(1+\frac{u^2}{2c^2}\right)\right]+\frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial v'_x}\left[\frac{ee'}{r}\left(1+\frac{u^2}{2c^2}\right)\right]+ + \frac{ee'}{r}\frac{[a_r]\cos(r,x)-[a_x]}{c^2}$$

entwickelt, so entsteht ein Glied

$$\frac{ee'}{r}\frac{a_x'-a_x}{c^2},$$

welches als umgekehrt proportional der ersten Potenz des Abstandes neben dem letzten Gliede (dem Lichtvektor) nicht vernachlässigt werden darf. Da es ausserdem eine in der Richtung der relativen Beschleunigung wirkende Kraft dar-

---

[1]) R. Malmström, Zur Theorie der Elektrodynamik. Öfversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar. Bd. LIX. 1916—1917. Afd A. N:o 3.

stellt, würde es bei der Anwendung auf die Optik mit Ausnahme eines Spezialfalles zu longitudinalen Schwingungen Anlass geben und somit diese Anwendung unmöglich machen.

Diesen Fehler könnte man etwa durch folgende Veränderung der Theorie vermeiden. Wir gehen wieder von der Hypothese aus, dass jedes Elektron einen Äther hat, den es bei seiner Bewegung mitführt. Wenn die Bewegung des Elektrons beschleunigt ist, so entsteht in dem Äther derselben eine Erregung die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt und deren x-Komponente

$$= \frac{e}{r} \frac{[a_r] \cos(r\,x) - [a_x]}{c^2} \text{ ist.} \tag{1}$$

Die auf ein zweites Elektron e' ausgeübte Wirkung ist dann erstens gleich diesem Ausdruck multipliziert mit e'. Zweitens aber nehmen wir an, dass vom dem Punkte, wo das Elektron e sich augenblicklich in dem Äther des zweiten Elektrons befindet, eine Wirkung ausgeht, die sich in diesem Äther mit Lichtgeschwindigheit fortpflanzt. Wird diese Kraft umgekehrt proportional der zweiten Potenz des Abstandes angenommen, so kann sie für grosse Abstände vernachlässigt werden und es bleibt nur der Ausdruck (1) übrig. Da dieser den Lichtvektor darstellt, so wird hierdurch die Anwendung der Theorie auf die Optik möglich gemacht.

Der Ausdruck für den zweiten Teil der gegenseitigen Kraft muss jetzt so gewählt werden, dass er, für kleine Abstände nach Potenzen von $\frac{r}{c}$ entwickelt, die Wirkung zweier Elektronen richtig wiedergibt.

Um die Möglichkeit hiervon zu zeigen, soll hier eine empirische Formel aufgestellt werden, welche die genannten Bedingungen erfüllt.

Es bezeichne

r der Abstand der Elektronen zur Zeit t, R derjenige zur Zeit $t - \frac{R}{c}$, u und w die Geschwindigkeit und Beschleuni-

gung von e' relativ zu e, u_r, w_r und u_R, w_R die Komponenten in Richtung von r und R, v und v' die Geschwindigkeiten der Elektronen relativ zu einem Koordinatensystem.

Für die Kraft nehmen wir eine in die Richtung von R und eine in die Richtung von der Relativgeschwindigkeit zur Zeit $t-\frac{R}{c}$ wirkende Komponente an, beide nach dem von Ritz angewandtem Verfahren multipliziert mit Funktionen von $\frac{u_R}{c}$, $\frac{u_R}{c^2}$ und $\frac{u^2}{c^2}$. Ausserdem muss wie nach E. Wiechert das Potential, hier die Kraft mit $\left(1-\frac{v_r-v_r'}{c}\right)$ dividiert werden. Es ergibt sich so

$$F_x = ee'\left[\frac{x'-x}{R^3\left(1+\frac{u_R}{c}\right)}\varphi\left(\frac{u_R}{c},\frac{u_R^2}{c^2},\frac{u^2}{c^2}\right)+\frac{u_x}{cR^2\left(1+\frac{u_R}{c}\right)}\psi\left(\frac{u_R}{c},\frac{u_R}{c^2},\frac{u^2}{c^2}\right)\right]_{t-\frac{R}{c}} \quad (2)$$

Für kleine Abstände können wir jetzt die Ausdrücke nach Potenzen von $\frac{R}{c}$ entwickeln und höhere Potenzen als $\frac{R^2}{c^2}$ fortlassen. Wir erhalten so

$$(x'-x)_{t-\frac{R}{c}} = (x'-x)_t - \frac{R}{c}(u_x)_t + \frac{1}{2}\frac{R^2}{c^2}(w_x)_t \quad (3)$$

und ähnliche Gleichungen für $y'-y$ und $z'-z$. Durch Quadrierung und Addition ergibt sich, falls der Index t jetzt fortgelassen wird,

$$R^2 = r^2 + R^2\frac{u^2}{c^2} - 2Rr\frac{u_r}{c} + R^2 r\frac{w_r}{c^2}$$

Durch Auflösung der Gleichung nach R und Entwicklung des Ausdrucks nach Potenzen von $\frac{u_r}{c}$, $\frac{u^2}{c^2}$ und $\frac{w_r}{c^2}$, wo-

bei wieder höhere Potenzen als die zweiten fortgelassen werden, erhält man

$$R = r\left[1 - \frac{u_r}{c} + \frac{1}{2}\frac{u_r^2}{c^2} + \frac{1}{2}\frac{u^2}{c^2} + \frac{r w_r}{c^2}\right] \tag{4}$$

Ähnlich wird

$$(u_x)_{t-\frac{R}{c}} = u_x - \frac{R}{c} w_x$$

und

$$\frac{u_R}{c} = \left[\frac{u_x}{c} - R\frac{w_x}{c^2}\right]\left[\frac{x' - x - \frac{R}{c}u_x}{R}\right] + +$$

$$= \frac{u_r}{c} + \frac{u_r^2}{c^2} - \frac{u^2}{c^2} - \frac{r w_r}{c^2} \tag{5}$$

Schreiben wir noch

$$\varphi = \left(1 + a\frac{u_R}{c} + b\frac{u_R^2}{c^2} + c\frac{u^2}{c^2}\right)_{t-\frac{R}{c}}, \tag{6}$$

$$\psi = \left(1 + a'\frac{u_R}{c}\right),$$

so entsteht durch Kombination der Gleichungen (2), (3), (4), (5) und (6)

$$e'F_x = ee'\left\{\frac{(x'-x)Z}{r^3} - \frac{u_x}{cr^2} - (a+1)\frac{u_x u_r}{c^2 r^2} + \frac{1}{2}\frac{w_x}{c^2 r}\right\} \tag{7}$$

$$+ ee'\left\{\frac{u_x}{cr^2} + (a'+1)\frac{u_x u_r}{c^2 r^2} - \frac{w_x}{c^2 r}\right\},$$

$$Z = 1 + (a+2)\frac{u_r}{c} + \left(3a + b + \frac{3}{2}\right)\frac{u_r^2}{c^2}$$

$$+ \left(c - a - \frac{1}{2}\right)\frac{u^2}{c^2} - \left(a + \frac{1}{2}\right)\frac{r w_r}{c^2},$$

wobei der erste Klammer das φ enthaltende, der zweite Klammer das ψ enthaltende Glied in (2) darstellt.

Schreiben wir jetzt

$$a = -2,\ b = 3,\ c = -\frac{1}{2},\ a' = -2, \tag{8}$$

wobei also

$$\varphi = 1 - 2\frac{u_R}{c} + 3\frac{u_r^2}{c^2} - \frac{1}{2}\frac{u^2}{c^2},$$

$$\psi = 1 - 2\frac{u_R}{c}, \tag{9}$$

so verwandelt sich die Gl. (7) in

$$e'F_x = ee'\left\{\frac{(x'-x)\left[1 - \frac{3}{2}\frac{u_r^2}{c^2} + \frac{u^2}{c^2} + \frac{rw_r}{c^2}\right]}{r^3} + \frac{1}{2}\frac{w_r \cos(r,x) - w_x}{c^2 r}\right\}. \tag{10}$$

Das zweite Glied gibt über geschlossene Stromkreise integriert, den Wert Null, während das erste Glied das Webersche Gesetz darstellt.

Schreiben wir wieder

$$a = -2,\ b = \frac{9}{2},\ c = -1,\ a' = -3, \tag{11}$$

so wird aus der Gleichung (2) resp. (7)

$$e'F_x = ee'\left\{\frac{(x'-x)\left(1 + \frac{1}{2}\frac{u^2}{c^2}\right)}{r^3} - \frac{u_x u_r}{c^2 r^2} + \frac{3}{2}\frac{w_r \cos(r,x)}{c^2 r} - \frac{1}{2}\frac{w_x}{c^2 r}\right\} \tag{12}$$

$$= ee'\left\{\frac{(x'-x)\left(1 + \frac{1}{2}\frac{u^2}{c^2}\right)}{r^3} - \frac{u_x u_r}{c^2 r^2} + \frac{w_x}{c^2 r} + \frac{3}{2}\frac{w_r \cos(r,x) - w_x}{c^2 r}\right\}.$$

Hier verschwindet wieder das letzte Glied bei Anwendung auf geschlossene Stromkreise. Die übrigen Glieder stellen das Riemannsche Gesetz dar.

Zu einfacheren Formeln, indem nämlich diese den augenblicklichen Abstand der Elektronen enthalten, gelangt man, wenn man die Elektronen als Punktförmig betrachtet und von der Annahme ausgeht, dass bei der Bewegung des Elektrones e (Sender) relativ zum Äther des Elektrons e', eine Erregung im Äther des vorigen entsteht, welche sich von e aus mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt. Es ist dann sogar möglich die Formeln in Einklang mit den Versuchen üher β-Strahlen zu bringen. Zu diesem Zweck hat man nur aus dem »erweiterten Riemannschen Gesetz»[1]) zunächst die zwei ersten glieder herüber zu nehmen und die Geschwindigkeiten für den Augenblick $t-\frac{r}{c}$ gelten zu lassen

$$\frac{ee'}{r^2}\cos(r,x)\,\varphi\left(\frac{u^2}{2c^2}\right)_{t-\frac{r}{c}}+\frac{ee'}{r^2}\left[\psi\left(\frac{u^2}{2c^2}\right)\frac{(v_x'-v_x)(v_r'-v_r)}{c^2}\right]_{t-\frac{r}{c}},\quad(13)$$

$$\varphi=\sqrt{\frac{u^2}{2c^2}},\qquad \psi=2-\frac{\partial\varphi}{\partial\frac{u^2}{2c^2}}.$$

Bei der Entwicklung nach $\frac{r}{c}$, enthält das zweite Glied jeder Entwicklung $\frac{rw}{c^2}$ und kann, da sowohl die Abstände wie die Beschleunigungen klein sind, vernachlässigt werden. Hierzu käme dann erstens der Lichtvektor (1). Zweitens müsste noch ein Glied hinzugefügt werden, welches für kleine Abstände entwickelt, $\frac{w_x}{c^2r}$ ergibt. Ein solches Glied wäre

$$\frac{(u_x)_t-(u_x)_{t-\frac{r}{c}}}{cr^2}=\frac{r}{c}\frac{w_x}{cr^2}-\ldots\ldots=\frac{w_x}{c^2r}\qquad(14)$$

Man hätte sich dann vorzustellen, dass zur Zeit $t-\frac{r}{c}$ von

[1]) R. Malmstrôm, Versuch zur Erweiterung des Riemann'schen Elementargesetzes. Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar. Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 6.

e eine Erregung ausgeht die proportional der Relativgeschwindigkeit ist und dass dann die auf e' ausgeübte Kraft prop. der Vektordifferenz dieser und der rel. Geschwindigkeit bei der Ankunft ist, was allerdings nicht sehr befriedigend wirkt [1]). Wenn also die Einführung dieses Gliedes sich eigentlich nur durch den Zweck rechtfertigt, so hat es doch andererseits den Vorteil, dass durch dasselbe der von Helmholtz gegen das Webersche Gesetz erhobene Einwand [2]), von dem auch das Riemannsche getroffen wird, beseitigt wird. Nach diesem enthält die Bewegungsgleichung von e' das Glied $\left(m - \frac{ee'}{rc^2}\right)\frac{d^2x}{dt^2}$ und wenn der Klammer $= 0$ wird, wird die Beschleunigung unendlich. Hier würde aber in diesem Falle noch aus der Entwicklung (14) das Glied $\frac{ee'}{c^3}\frac{d^3x}{dt^3}$ hinzukommen und somit nur das Beschleunigungsglied herausfallen.

---

[1]) Wenn es erlaubt wäre auch longitudinale Wellen einzuführen, hätte man nur zu der Formel (13) ein Glied $\frac{[\alpha_x]_{t-\frac{r}{c}}}{c^2 r}$ zuzufügen, welches auch die Differentialgleichung $\frac{\partial^2 \alpha_x}{\partial t^2} = c^2 \Delta \alpha_x$ befriedigt.

[2]) Ges. Abh. 1; p. 647 und 554 (Note).



Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 11.

Lisiä pinabietinihapon konstitution tuntemiseen.

Artturi I. Virtanen.

Kuten edellisessä pinabietinihappoa koskevassa kirjoituksessani[1]) olen maininnut syntyy haposta pommiputkessa kuumennettaessa hiilivety $C_{19}H_{28}$. Tällöin esitetty olettamus hiilivedyn syntymisestä haposta hiilimonoksidin ja veden poistumisen kautta on saanut kokeellista tukea senkautta, että happoa keitettäessä pitemmän aikaa pystyjäähdyttäjän alla tavallisessa paineessa syntyy selvästi vettä ja poistuu sinisellä liekillä palavaa kaasua samalla kuin hiilivety muodostuu.

Hiilivety kiehuu 10 mm paineessa 190—192°, d $^{20°}_{4}$ 0,9644. Levy[2]) on abietinihapon kloridia vakuumissa tislatessaan saanut myös hiilivedyn $C_{19}H_{28}$, jota hän kutsuu nimellä *abietin*. Tämä hiilivety, joka kiehuu 200—202° 14,5 mm paineessa, syntyy analogisesti edelläolevan hiilivedyn kanssa seuraavalla tavalla:



$$C_{19}H_{29}\,.\,CO\,Cl = C_{19}H_{28} + CO + HCl.$$

Myös kolofoniumia tislatessaan ovat Levy ja useat muutkin tutkijat saaneet samallaisen hiilivedyn. Mitään tarkempia tutkimuksia ei hiilivedyn suhteen ole tehty.

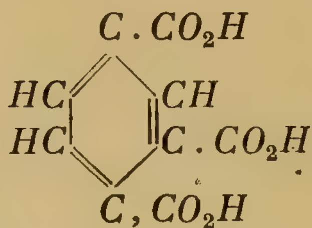
---

[1]) Kemistiseuran tiedonantoja, **26**, 187 (1917).
[2]) Levy, Ber. **40**, 3658 (1907).

Pinabietinihaposta saatu hiilivety, *pinabietin*, osoittautui Baeyer'in permanganatikokeessa täysin tyydytetyksi. Bromi vaikuttaa hiilivetyyn ainoastaan substituoivasti. Savuavan typpihapon vaikuttaessa vahvasti kylmennettyyn hiilivetyyn syntyy kiinteitä nitroyhdistyksiä. Rikkihappo muodostaa sulfonihappoja.

Syntyneistä yhdistyksistä tehdään myöhemmin tarkemmin selkoa.

Kaikki yllämainitut hiilivedyn reaktiot viittaavat siihen, että *hiilivety sisältää benzolirenkaan*. Tämä onkin voitu varmasti osoittaa hapettamisen avulla. Ruunikiven ja miedon rikkihapon kanssa keitettäessä hiilivetyä syntyy nim. (*1, 3, 4*) — *benzoltrikarbonihappo*, *trimellitihappo*, sulamisp. 218°.



Titrattaessa neutralisti 0,08280 g happoa 0,0458 g *Na OH*. Laskettu 0,0474 g.

NaOH:lla neutralistettuun liuokseen lisättiin hopeanitratia, jolloin valkea, amorfinen hopeasuola saostui.

Polttoanalysi *Ag*-suolasta.

0,1432 g ainetta antoi 0,1030 g CO_2 ja 0,0096 g H_2O.
0,0716 g ainetta antoi 0,0438 g *Ag*.

Laskettu $C_9H_3O_6Ag_3$		Saatu	
C	20,35 %	*C*	19,62 %
H	0,58 %	*H*	0,77 %
Ag	61,00 %	*Ag*	61,17 %

»Tyydytettyä hartsiöljyä» (saatu kolofoniumia tisiattaessa) hapettaessaan on Schultze[1]) myös saanut trimellitihappoa.

[1]) Schultze, Ann. **359**, 141 (1908).

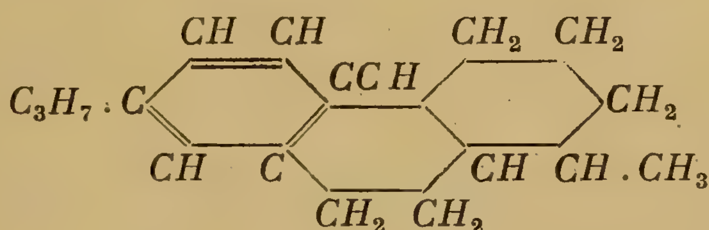
Pinabietinia rikin kanssa kuumennettaessa alkaa 180° tienoilla kiivas reaktio ja kaasunkehitys. Reaktiotulosta vakuumissa tislattaessa tislaantuu 220—260° välillä keltainen öljy, joka heti jähmettyy kidemassaksi. Alkoholista useampaan kertaan kiteyttämällä saadaan tästä puhdasta *reteniä*, sulamisp. 98,5°.

Polttoanalysi.

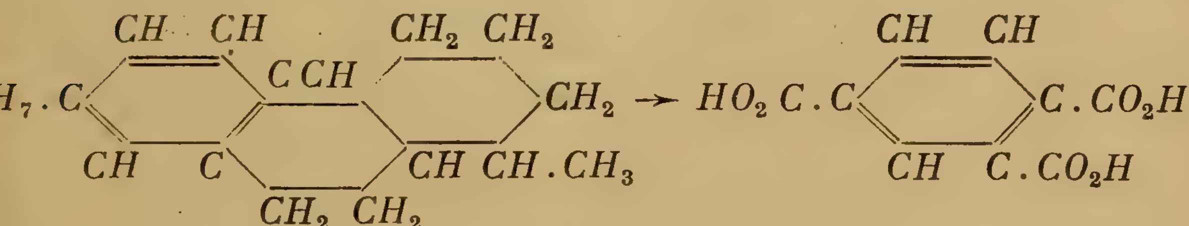
0,0736 g ainetta antoi 0,2490 g CO_2 ja 0,0495 g H_2O.

Laskettu $C_{18}H_{18}$	Saatu
C 92,31 %	C 92,27 %
H 7,69 %	H 7,48 %

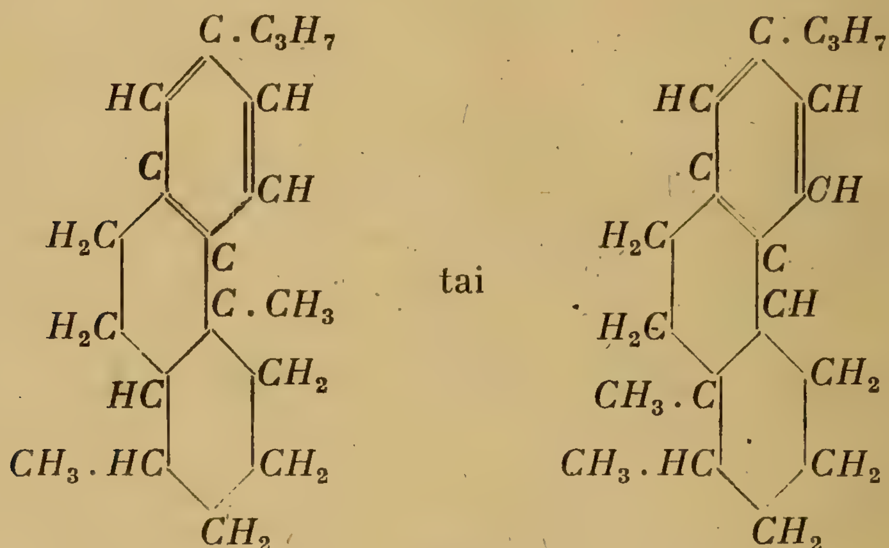
Katsoen siihen alhaiseen lämpömäärään, jossa reaktio tapahtuu, ei mikään uusi rengasmuodostus juuri voi tulla kysymykseen, joten varmana voidaan pitää, että hiilivety ja samalla myös itse happo *sisältävät retenirungon valmiina.* Koska hiilivedystä hapetettaessa syntyy trimellitihappo, täytyy hiilivedyn rakenteen jättämällä pois yhden metyliryhmän olla seuraavan:



Ainoastaan tämänrakenteisesta kysymykseen tulevista retenirunkoisista hiilivedyistä voi hapetettaessa ajatella trimellitihapon syntyvän.



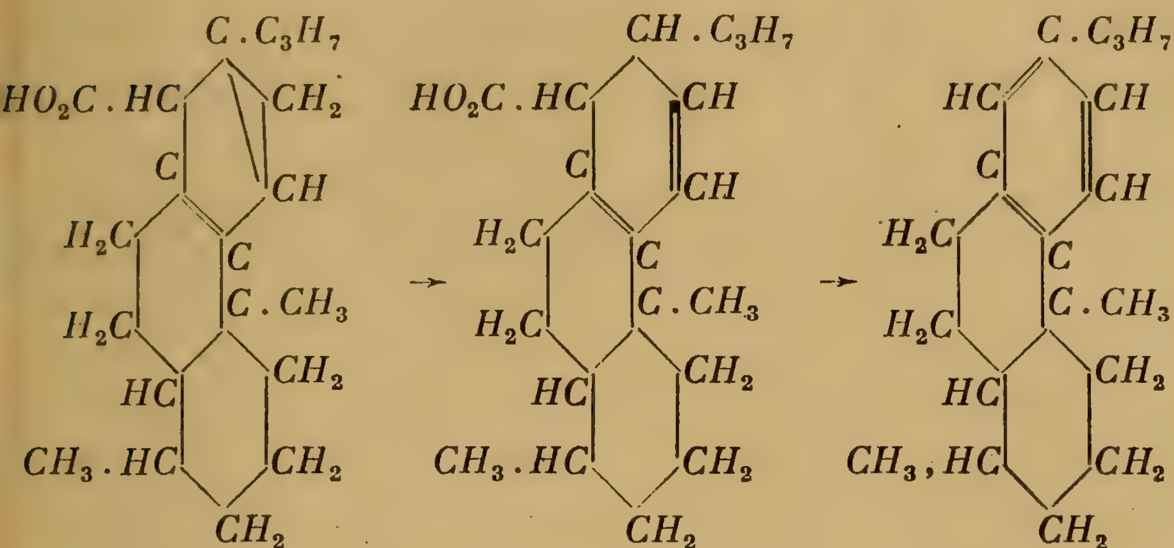
Ylläolevan hiilivedyn empirinen kaava on kumminkin $C_{18}H_{26}$, joten molekylissä $C_{19}H_{28}$ täytyy yhden vetyatomin tilalla olla metyliryhmän. Koska rikin kanssa kuumennettaessa metyliryhmä poistuu (mahdollisesti metylsulfidina) samalla kuin hydratut renkaat muuttuvat benzolirenkaiksi, on todennäköisintä, että metyliryhmä on liittynyt sellaiseen tertiäriseen hiiliatomiin, joka dehydrauksen kautta muuttuu kvaternäriseksi, toisin sanoen jompaankumpaan hydrattujen renkaitten yhteisistä hiiliatomeista. Hiilivedyn kaava kokonaisuudessaan olisi siis:



Pinabietinihapon rakenteesta voimme kaiken edellä esitetyn nojalla päätellä seuraavaa. Kaksoissiteen, aikaisemmassa tutkimuksessa[1]) osoitetun kolmirenkaan ja karboksylin täytyy olla samassa hiilirenkaassa. Tämä on se rengas, johon isopropyliryhmä liittyy. Hiilivedyn muodostuessa haposta toisiintuu kolmirengas ensiksi kaksoissiteeksi, jonka jälkeen karboksylin hydroksyliryhmä poistuu yhden renkaassa olevan vetyatomin kanssa vetenä. Tämän kautta muuttuu rengas benzolirenkaaksi. Kaavamaisesti esitettynä, vaikkakaan kolmirenkaan, kaksoissiteen ja karbok-

¹) Kemistisearan tiedonantoja, 26, 189 (1917).

sylin asemat eivät ole tunnettuja, olisi reaktion kulku siis seuraava:



Tutkimus jatkuu.

Helsinki, Yliopiston kem. lab. 27 p. tammik. 1918.

Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar.
Bd. LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 12.

Bidrag till kännedom av lösningars ljusabsorption

av

HARALD LUNELUND.

II.

1. Inledning.

I en år 1917 offentliggjord uppsats [1]) har jag redogjort för mina undersökningar av ljusabsorptionen i lösningar av fyra färgämnen: *Brilliant Safranin*, märkt *G M. P.*, *Tartrazin M. P.*, *Krystall Ponceau 6 R M. P.* och *Rose Bengale M. P.* Här meddelas resultaten av liknande mätningar för sex

---

[1]) H. Lunelund, Bidrag till kännedom av lösningars ljusabsorption I. Öfvers. af Finska Vet.-Soc. Förh. Bd. LIX. Afd. A. N:o 21.

andra färgämnen: *Aurantia extra M. P.*, *Echtrot extra M. P.*, *Naphtolgelb L M. P.*, *Eosin gelbl. M. P.*, *Erythrosin B M. P.* och *Indigocarminblau B C M. P.*, varjämte för *Rose Bengale* kompletterande mätningar anföras. Härvid har jag ej blott sökt att vinna en allmän överblick över ljusabsorptionen hos ovannämnda lösningar inom den synliga delen av spektrum, utan har även kvantitativt prövat giltigheten av Beers *lag* för strålar av olika brytbarhet. — Då jag hade för avsikt att undersöka även dessa ämnens ultravioletta absorptionsspektra, anskaffades genom firman Grave i Stockholm absorptionskärl med bottnar av kvarts och beställdes hos firman Hilger i London en ljusstark kvartsspektrograf. På grund av kriget kunde dock sistnämnda beställning ej effektueras. Visserligen eger Universitetets Fysikaliska institution ett godt Rowland-konkavgitter med 183 cm krökningsradie och 28685 linier på en delad yta av 3,6 × 4,9 cm, men för studium av absorptionen var dels dispersionen onödigt stor, dels och framför allt ljusstyrkan så liten, att expositionstiderna blivit alltför långa. Jag var därför tvungen att avstå från en undersökning av absorptionen i ultraviolett.

Innan vi övergå till kap 2, »apparater och försöksanordning», skall här i korthet redogöras för den s. k. Beerska *lagen*, vilken i det följande spelar en viktig roll.

Beers *lag*. År 1852 fann A. Beer[1]) att *för enhetliga lösningar den s. k. extinktionskoefficienten* ε (jmfr. sid. 7) *är proportionell mot koncentrationen*, i det man har

$$\varepsilon_c = Ac,$$

där A betecknar den s. k. *molekylära extinktionskoefficienten* och c *koncentrationen*. A är således oberoende av koncentrationen. För lösningar, i vilka vid utspädning *hydrolys* eller *dissociation* inträder, eller *molekylarkomplexerna sönderfalla*, gäller Beers lag icke.

Enligt Beers lag beror absorptionen i en saltlösning

---

[1]) A. Beer, Pogg. Ann. 86, p. 78—88 (1852).

både av skikttjockleken och koncentrationen, så att om dessa tilltaga i aritmetisk serie, så växer absorptionen i geometrisk serie. Man erhåller då följande uttryck för Beers lag:

$$J = J_0 a^{dc},$$

där d betecknar skikttjockleken och c koncentrationen.

Emellertid vill G. H. Livens[1]), stödjande sig på den elektromagnetiska teorien för ljuset, göra gällande, att den Beerska lagen är blott närmelsevis riktig: ju starkare koncentrationen är, desto större skall avvikelsen vara. På grund av frågans vikt anföres här i korthet följande rörande Livens' teori.

Till en förklaring av absorptions- och dispersionsföreteelserna för ljuset kommer man, om man försummar de magnetiska förskjutningarna inom molekylerna såsom omärkliga och återför de elektriska till elektronernas rörelser. Man tänker sig därvid elektronerna bundna vid de ponderabla molekylerna genom kvasielastiska krafter och därjämte påverkade av en motriktad dämpande (friktions-)kraft, som är proportionell mot hastigheten. Rörelseekvationen för en typisk elektron antager då följande form:

$$m(\ddot{s} + n_r' s' - n_r^2 s) = e(E_s + aP_s),$$

där kvantiteterna ha följande betydelse:

m betecknar massan och e laddningen för en elektron, mn_r' och mn_r^2 äro konstanter för friktions- resp. elasticitetskraften, s elektronens förskjutning samt E_s och P_s den elektriska resp. polarisationskraftens komponenter i riktningen s. a är en konstant, vars talvärde är nära $1/3$.

Betecknas svängningstalet för det infallande ljuset med n, komma alla funktioner att bero av tiden t genom faktorn e^{int}. Man har alltså

$$m(n_r^2 + in_r' . n - n^2)s = e(E_s + aP_s).$$

---

[1]) G. H. Livens, Phil. Mag. Aug. och Okt. 1912, Phys. Zeitschr. **14**, p. 841, 1050 och 1271, 1913.

Den matematiska behandlingen av ovanstående likhet skall här ej vidare anföras, utan hänvisas därför till originalet.

Efter rätt vidlyftiga räkningar påvisar Livens slutligen, att maximalintensiteten för ett isolerat absorptionsband, som motsvarar en elektrongrupp med N_1 elektroner per volymsenhet och en fri period n_1, bestämmes genom maximum för extinktionskoefficienten (här betecknad med $\varkappa$) enligt formeln:

$$\varkappa = \varepsilon_1 \alpha \sqrt{\frac{1 - 2\sqrt{1 + \frac{4}{3\alpha^2} \cos \frac{\pi + \varphi}{3}}}{1 - \frac{\alpha^4}{32}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{4}{3\alpha^2} \cos \frac{\pi + \varphi}{3}}\right)^4}}.$$

Man har $\varepsilon_1 = 1 + \frac{A_1}{1 - \alpha A_1}$ och $A_1 = \sum \frac{e^2/m}{n_r^2 - n^2}$,

där summan $\sum$ utsträckes över alla de elektroner per volymsenhet, vilka ej ingå i ovannämnda grupp. Kvantiteten α åskådliggör absorptionens storlek, så att mot ett stort värde på α svarar stor absorption och tvärtom. Kvantiteterna π och φ ingå i formeln, emedan det under räkningens gång gällde att bestämma rötterna till ekvationen

$$2\,t^3 - 3\alpha\, t^2 - 2\,t + \alpha = 0.$$

Genom diskussion av formeln för $\varkappa$ finner man att Beers lag icke är riktig i allmänhet, utan att den blott utgör en approximation vid ringa täthet hos molekylerna.

Utrymmet tillåter här ej något närmare ingående på teorien för ljusabsorptionen. Vi vända oss därför till en granskning av de hjälpmedel, vilka ifrågakomma vid experimentellt studium av ljusabsorptionen och särskildt till den försöksanordning, som i det följande kommit till användning.

2. Apparater och försöksanordning.

Vid studiet av lösningars ljusabsorption spelade tidigare undersökningarna med *spektroskop* en dominerande roll. Läget av absorptionsbanden eller linierna bestämdes antingen direkt okulärt, eller ock fotograferades absorptionsspektra, och plåtarna mättes ut med komparator. Vackra undersökningar ha sålunda utförts av bl. a. H. W. Vogel, Hartley och deras lärjungar. Emellertid måste i dylika fall koncentrationens och skikttjocklekens inflytande på gränserna för absorptionsbanden noga beaktas.

En av huvuduppgifterna utgör bestämmandet av läget för absorptionsmaxima. Visserligen kunna dessa ofta rätt noga angivas med tillhjälp av spektroskop, i fall man varierar skikttjockleken och använder olika starka lösningar, men säkrare värden fås dock med *spektralfotometer*, särskildt om intensiteten hos det genomgående ljuset blott långsamt förändras. Den fotometriska metoden tillåter för varje våglängd en beräkning av den genomgående ljusmängden och därigenom även en kontroll av den Beerska lagen. Dock äro mätningarna med spektralfotometer i allmänhet tidsödande.

Den spektralfotometer, jag vid efterföljande undersökningar användt, tillhör Hydrografiska havsundersökningarna i Helsingfors och konstruerades ursprungligen av König [1], men förbättrades sedermera av Martens [3]) och Grünbaum [3]). Apparaten är tillverkad hos firman Schmidt & Haensch i Berlin. Den kan betraktas som en spektrometer med horisontalt ställd reglerbar springa S_1 (se fig. 1 och 2), vilken genom en bländare är delad i två delar a och b. De från S_1 utgående strålarna göras parallella medelst objektivlinsen O_1, brytas genom ett flintglasprisma P och koncentre-

---

[1]) A. König, Verh. d. Phys. Ges. Berlin. 4. p. 50 (1885); 5. p. 9 (1886); Wied. Ann. 53. p. 785—792 (1894).

[2]) F. F. Martens, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. I. p. 280—284 (1899).

[3]) F. Grünbaum, Berliner Inaugural-Dissertation 1902; F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Phys. (4). 12. p. 984—1003 (1903).

ras genom objektivlinsen O_2 på okularspringan S_2. Kronglasprismerna P_1 och P_2 ha till ändamål att oskadliggöra reflexionen av ljusstrålarna från de optiska ytorna. — Man skulle alltså med ovanstående konstruktion erhålla två skilda spektra, om ej ljusstrålarna därjämte genomginge ett wollastonprisma W, som sönderdelar varje strålknippe i två

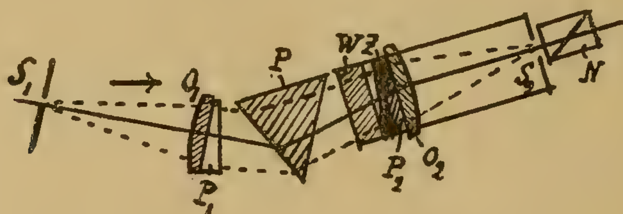


Fig. 1.

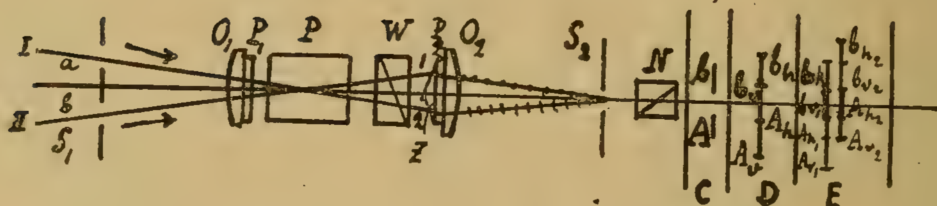


Fig. 2.

vinkelrätt mot varandra polariserade knippen. Antalet spektra bleve alltså fyra: två med horisontal svängningsriktning (b_h och A_h) samt två med vertikal svängningsriktning (b_v och A_v). Emellertid tillfogas ännu ett biprisma Z med horisontal brytande kant, vilket ånyo sönderdelar varje ljusstråle i två. Av de sålunda uppkommande åtta spektra b_h, b_v o. s. v. sammanfalla emellertid några, och genom att välja en lämplig vinkel för biprismat kan man åstadkomma, att blott två vinkelrätt mot varandra polariserade spektra framträda i mitten av synfältet. De övriga avbländas. Den ena bilden härrör från den övre (fig. 2), den andra från den undre hälften av biprismat. Observatorn ser synfältet delta i tvänne lika delar, belysta av vertikalt resp. horisontalt svängande ljus, och åtskilda genom en fin strimma, som härrör från biprismats kant. Om mellan ögat och okularspringan placeras en nicol, kan man genom lämplig vridning av den-

samma erhålla lika intensitet i vardera hälften av synfältet. Vridningsvinkelns storlek avläses å en graderad skiva.

Emedan i ljusstrålarnas väg befinna sig ej blott ett flintglasprisma, utan även ett wollastonprisma, ett tvillingprisma och en nicol, är ljusförlusten i apparaten på grund av absorption betydande. Denna omständighet störde dock föga vid mätningarna, emedan som ljuskälla användes en nernstlampa av c:a 800 normalljus' styrka.

Försöksanordning. Jag övergår nu till en närmare redogörelse för utförandet av mätningarna.

Den av mig begagnade spektralfotometern av König-Martens konstruktion var försedd med den s. k. stora belysningsapparaten, varigenom användandet av absorberande skikt av ända till 30 cm tjocklek möjliggjordes.

För bestämning av ljusabsorptionen insattes lösningarna i glasrör med planparallella ändar, vilka slötos medelst planparallella glasskivor. I de ljusstarkare delarna av spektrum användes för det mesta en rörlängd av 25 cm, i de mörkare delarna 12 cm, stundom även 5 cm. För elimination av reflexionen vid glas- och vattenytorna användes 2 cm långa jämförelserör, fyllda med samma vätska. Genom tidigare anställda kontrollmätningar har D:r Witting [1]) påvisat, att rören och skivorna utfallit lika med här erforderlig noggrannhet.

Såsom redan nämnts, användes i det följande såsom mått för ljusabsorptionen den s. k. *extinktionskoefficienten* ε, definierad genom likheten

$$J = J_0 . 10^{-\varepsilon d}. \quad \text{(jmfr. sid. 3)}$$

J_0 betecknar här den infallande, J den genomgångna ljusmängden och d tjockleken av det absorberande skiktet. Absolut genomskinlighet karakteriseras av $\varepsilon = 0$, totalabsorption av $\varepsilon = \infty$. ε är i efterföljande tabeller angivet för skikttjocklek i cm.

---

[1]) R. Witting, Redogörelse avgiven av arbetsutskottet för undersökning av de finska insjöarnas vatten och plankton. I. Optisk och kemisk undersökning av vattenproven från sommaren 1913. Helsingfors 1914, s. 8.

För bestämning av ε gjordes vanligen 12 inställningar, 3 i varje kvadrant, med det längre röret i det ena strålknippet och jämförelseröret i det andra; därefter ombyttes rören, och samma antal avläsningar gjordes. Därigenom eliminerades möjligen förefintliga olikheter i strålknippenas styrka. Inställningarna till höger och vänster gjordes omedelbart efter varandra för att kompensera eventuella förändringar i ljuskällans intensitet. Sistnämnda omständighet är dock av föga betydelse på grund av spektralfotometerns konstruktion. — I de yttre delarna av spektrum ävensom vid stor absorption gjordes dock ofta 16 avläsningar, alltså 4 per kvadrant. Beteckna α_1 och α_2 de vinklar, om vilka okularnicoln vridits ur O-läget vid inställning på lika intensitet till höger, resp. vänster samt d skikttjockleken hos den absorberande vätskan, så är

$$\varepsilon = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2}{d}.$$

Vid mätningarna med spektralfotometern var objektivspringans bredd 0,2 mm; okularspringans c:a 0,5 mm. Mot den förra svarade vid 500 $\mu\mu$ en halv linjeutbredning om 0,7 $\mu\mu$, vid 660 $\mu\mu$ åter av 2,1 $\mu\mu$. Det av okularspringan utgripna spektralområdet var resp. 4 och 12 $\mu\mu$.

Mätningarna gjordes vid en temperatur av c:a 18° C.

Innan de spektralfotometriska mätningarna vidtogo, företogs en ny bestämning av motsvarigheten mellan mikrometervarven å spektralfotometern och ljusvåglängden. Som ljuskällor användes därvid geisslerrör, vilka drevos med en gnistinduktor av medelstorlek. Geisslerrören, som levererats av firman Hilger, anlände under krigstiden till Helsingfors via Vladivostok.

Kontrollmätningarna gjordes med ett helium-, ett kvicksilver- och ett vätgasrör. Därvid erhöllos följande resultat, vilka blott föga skilja sig från tidigare funna värden och sålunda ådagalägga, att någon nämnvärd förskjutning av mikrometerskruven under en längre tid icke egt rum. (De

nya värdena äro beaktade jämväl i förra delen av denna undersökning).

He 6678 Å.	45,137 varv	*He* 5016 Å.	33,491 varv
H_α 6563 »	44,668 »	H_β 4862 »	31,558 »
He 5876 »	41,044 »	*He* 4471 »	25,292 »
Hg 5461 »	37,972 »		

Noggrannheten kan vid efterföljande mätningar anses vara densamma, som angavs i förra delen av detta arbete. Medelfelet för εd är högst $\pm$ 0,00186, om 12 inställningar göras. För ε fås härur ett medelfel av högst $\pm$ 0,00008, om $d = 23$ cm och $\pm$ 0,00019, om $d = 10$ cm. Felet minskas ytterligare genom att vanligen flere kontrollmätningar gjordes.

Utom med spektralfotometer gjordes mätningar av läget för absorptionsbanden eller linierna vid olika skikttjocklek och koncentration även med ett *spektroskop för direkt seende* från firman H e e l e i Berlin.

Emedan för kontroll av riktigheten av B e e r s lag de absoluta extinktionskoefficienterna komma ifråga, måste således lösningsmedlets extinktionskoefficient subtraheras från lösningens. I varje särskildt fall bestämdes därför extinktionskoefficienten för det destillerade vattnet ur två eller flere observationsserier. Dessa stämde nog sig emellan väl

λ i $\mu\mu$	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4
445	0.00343	—	0.00388	0.00474
468	0.00281	0.00339	0.00293	0.00391
505	0.00183	0.00138	0.00174	0.00239
553	0.00138	0.00083	0.00144	0.00223
603	0.00193	0.00151	0.00172	0.00275
652	0.00161	0.00154	0.00216	0.00307
687	0.00251	0.00211	0.00265	0.00372
712	0.00439	—	—	0.00597

överens, men för olika portioner destillerat vatten visade sig, såsom av vidstående tabell framgår, rätt stora differenser i värdena för ε. I tabellen angiver den första kolonnen våglängden för ljuset i $\mu\mu$, den andra, tredje, fjärde och femte extinktionskoefficienterna för fyra olika partier destillerat vatten.

Samtliga här nedan undersökta preparat ha levererats av Actien-Gesellschaft für Anilinfabrication i Berlin, Photographische Abteilung.

3. Experimentella undersökningar.

a). Aurantia extra M. P.

Aurantia är ammoniumsaltet av hexanitrodifenylamin. Det av mig undersökta preparatet, märkt Aurantia extra M. P., bestod av små rödbruna stycken med kristallinisk struktur. Substansen var jämförelsevis svårlöslig i vatten, ty då till 1000 ccm destillerat vatten tillsattes 1 g Aurantia, löste sig trots noggrann omskakning ej allt, utan en ringa återstod erhölls. Denna, som avfiltrerades, torkades i torkskåp och uppvägdes, befanns utgöra 35 mg eller c:a 4 % av hela mängden.

Den filtrerade lösningen (n:o 1) hade en djupröd färg och absorberade starkt den gula, gröna, blåa och violetta delen av spektrum från c:a 580 $\mu\mu$. För närmare undersökning av absorptionen bereddes ännu två andra Aurantialösningar, vilkas koncentrationer voro 1/10 resp. 1/100 av den förras. Icke heller hos dem kunde inom det betraktade spektralområdet något absorptionsmaximum påvisas. Men då som av vidstående kurvor för extinktionskoefficienten framgår, värdet för ε stiger, då våglängden minskas, bör maximum av absorption sökas inom spektrums violetta eller ultravioletta del, där König-Martens-fotometern ej alls eller blott med svårighet kan användas. I själva verket

anger Buss[1]), att ett absorptionsband finnes mellan 450 och 370 $\mu\mu$ med maximum vid 425 $\mu\mu$ (jmfr. sid. 12).

Med avseende å färgen var lösningen n:o 2 ljusare röd, n:o 3 orangegul.

I efterföljande tabell angiver den första kolonnen våglängden λ i $\mu\mu$, $\varepsilon_{1\,korr.}$, $\varepsilon_{2\,korr.}$ och $\varepsilon_{3\,korr.}$ extinktionskoefficienterna för de tre lösningarna, sedan lösningsmedlets extinktionskoefficient subtraherats därifrån. $\varepsilon_{2\,ber.}$ ger extinktionskoefficienterna för den andra lösningen, beräknade ur motsvarande värden på den första under förutsättning att den Beerska lagen i detta fall gäller; värdena $\varepsilon_{3\,ber.}$ äro på motsvarande sätt beräknade ur $\varepsilon_{2\,korr.}$.

Kurvorna äro uppritade sålunda, att som abskissor tagits våglängden i $\mu\mu$, som ordinator de korrigerade extinktionskoefficienterna.

λ i $\mu\mu$	ε_1 korr.	ε_2 korr.	ε_2 ber.	ε_3 korr.	ε_3 ber.
489	—	—	—	0.26173	—
505	—	—	—	0.17860	—
524	—	—	—	0.09254	—
547	—	0.32941	—	0.03289	0.03294
572	—	0.09015	—	—	0.00902
587	0.39732	0.04080	0.03973	0.00380	0.00408
603	0.17675	0.01796	0.01768	—	0.00180
641	0.01863	0.00265	0.00186	0.00022	0.00026
687	0.00311	0.00031	0.00031	—	0.00003

Överensstämmelsen mellan de funna och de beräknade värdena är i flertalet fall god. Om för 587 $\mu\mu$ ε_3 beräknats ur värdet för $\varepsilon_{1\,korr.}$ i stället för ur $\varepsilon_{2\,korr.}$, hade överensstämmelsen varit ännu bättre, i det man då erhållit 0,00397 stället för 0,00408. Den största avvikelsen visar sig för 641 $\mu\mu$ mellan värdena för $\varepsilon_{2\,korr.}$ och $\varepsilon_{2\,ber.}$. Dock kan man säga, att Beers lag praktiskt taget gäller.

[1]) O. Buss, Inaug.-Diss. Bern 1896.

Med spektroskop undersöktes blott lösningen n:o 2 vid en skikttjocklek av 9,2 mm och 40 mm. I förra fallet befanns absorptionen börja vid 530 $\mu\mu$, i det senare vid 554 $\mu\mu$. Emedan intensitetsförändringen mot violett är långsam och i

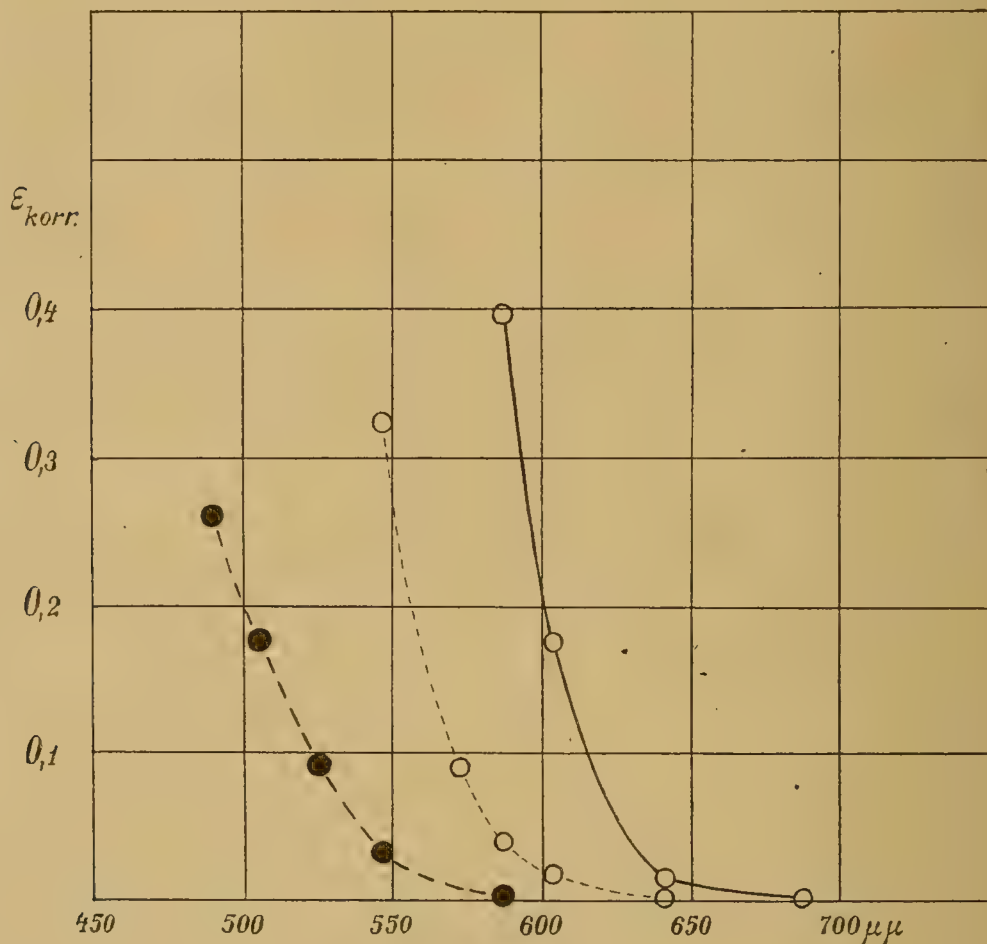


Fig. 3.

följd därav resultaten osäkra, angives ej här den andra gränsen för absorptionsbandet. I stället bestämdes maximum för absorptionen med det sid. 2 nämnda konkavgittret. Som resultat erhölls 424 $\mu\mu$ i god överensstämmelse med Buss' värde (se ovan).

Vid tillsats av klorvätesyra, svavelsyra eller salpetersyra till lösningen n:o 1 erhölls en ljusgrön fällning. Ammoniaklösning åstadkom ej någon färgförändring.

b). Echtrot extra M. P.

Echtrot är en sulfosyra av naftalin -azo- β -naftol och användes i fotografin som sensibilisator (jmfr. t. ex. E d e r [1]). Den här nedan undersökta substansen, märkt Echtrot extra M. P., är ett rödbrunt pulver. Först bereddes en lösning (N:o 1), vilken innehöll 1 g pulver på 1 liter destillerat vatten; dess färg var mörkröd, dess ljusabsorption så stark, att även med blott 5 cm långa absorptionsrör mätningar kunde anställas blott t. o. m. 620 $\mu\mu$. Utom n:o 1 bereddes ytterligare tre lösningar n:ris 2, 3 och 4, vilkas koncentrationer voro resp. 1/10, 1/100 och 1/1000 av den förras. Lösningen n:o 2 medgav mätningar t. o. m. 587 $\mu\mu$, n:o 3 och 4 inom hela den synliga delen av spektrum. Resultaten framgå av vidstående tabell samt av kurvorna för extinktionskoefficienterna i fig. 4.

$\varepsilon_{1\ korr.}$, $\varepsilon_{2\ korr.}$ o. s. v. beteckna åter de korrigerade extinktionskoefficienterna för de fyra lösningarna, $\varepsilon_{2\ ber.}$, $\varepsilon_{3\ ber.}$ och $\varepsilon_{4\ ber.}$ extinktionskoefficienterna, beräknade ur närmast högre koncentration under förutsättning av den B e e rska lagens giltighet inom de betraktade områdena. $\varepsilon_{3\ ber.}$ och $\varepsilon_{4\ ber.}$ kunna ju i de flesta fall ej beräknas ur $\varepsilon_{4\ korr.}$, emedan den första kolonnen omfattar så få värden.

λ i $\mu\mu$	$\varepsilon_{1\ korr.}$	$\varepsilon_{2\ korr.}$	$\varepsilon_{2\ ber.}$	$\varepsilon_{3\ korr.}$	$\varepsilon_{3\ ber.}$	$\varepsilon_{4\ korr.}$	$\varepsilon_{4\ ber.}$
445	—	—	—	0.10704	—	—	0.01070
475	—	—	—	0.17900	—	0.01745	0.01790
497	—	—	—	0.22024	—	—	0.02202
505	—	—	—	0.23063	—	0.02060	0.02306
514	—	—	—	0.22448	—	—	0.02245
524	—	—	—	0.21356	—	0.01984	0.02136
559	—	—	—	0.10838	—	—	0.01084
587	—	0.25506	—	0.02462	0.02551	0.00239	0.00246
620	0.28587	0.02242	0.02856	0.00604	0.00224	—	0.00060
652	0.04042	0.00433	0.00404	0.00472	0.00043	—	0.00047
687	0.01107	0.00251	0.00111	0.00251	0.00025	—	0.00025

[1]) J. E d e r, Wien. Ber. 92, 11, p. 1346—1372 (1885).

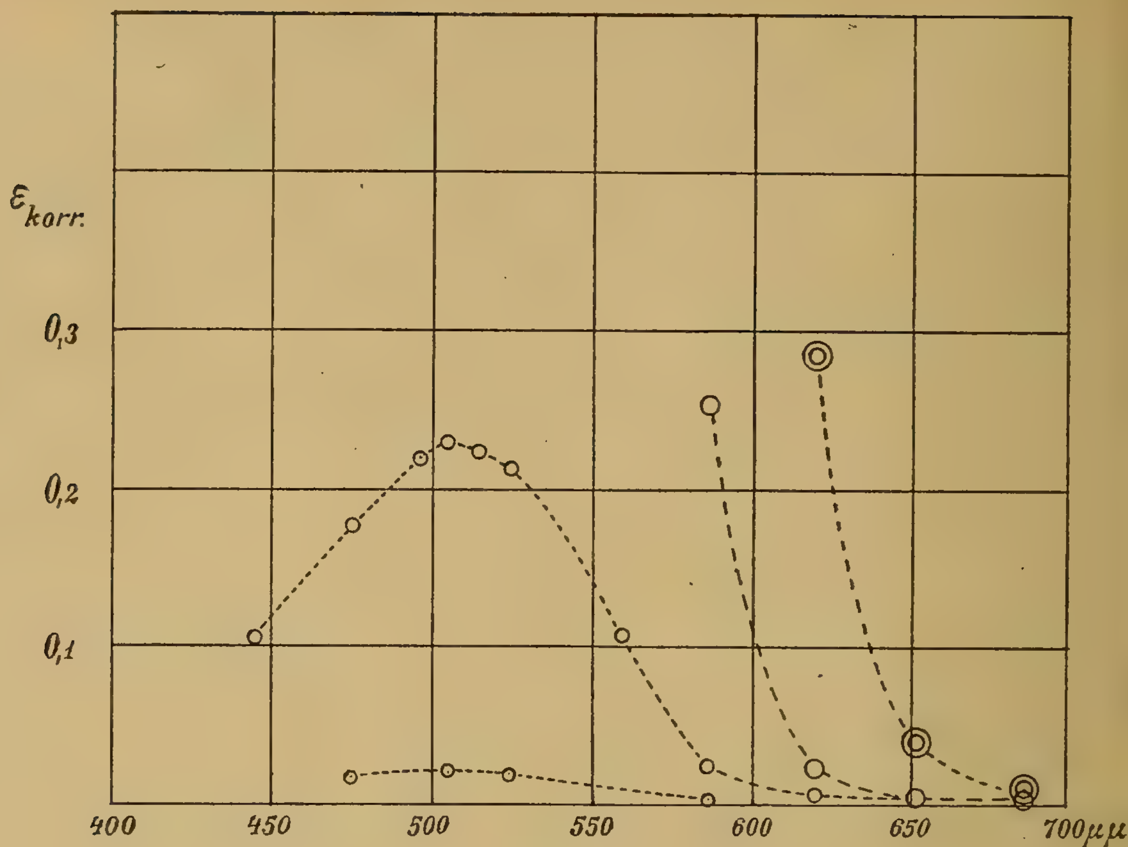


Fig. 4.

En blick på de korrigerade extinktionskoefficienterna visar, att avvikelserna från Beers lag äro betydande, särskildt inom spektrums röda del. Vid 687 $\mu\mu$ har ε för lösningarna n:o 2 och 3 samma värde. Detta faktum kan svårligen bero på observationsfel, ty en mängd kontrollmätningar gjordes. Sålunda är t. ex. värdet $\varepsilon_{2\,korr.}$ vid nämnda våglängd medeltalet av fyra särskilda mätningsserier.

Av fig. 4 framgår att maximum för absorptionen ligger vid 505 $\mu\mu$, vilket precis stämmer överens med det av Formánek[1]) angivna värdet 5045 Å. I alkohol fann nämnde forskare ett absorptionsband vid 5091 Å. I gelatin angiver Eder[2]) absorption vid 490 (?) $\mu\mu$.

---

[1]) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin (1900).

[2]) J. Eder, ibid.

c). *Naphtolgelb L M. P.*

Naphtolgelb, dinitro- α -naftolsulfosyra, är ett orange-gult pulver. Därav togs först 4 g på 1 l dest. vatten, men lösningen blev ej klar, varför dess absorption ej bestämdes. Därefter bereddes tre svagare lösningar, vilka innehöllo resp. 3,1 och 0,1 g substans per l vatten. Absorptionsförmågan för rödt ljus var ganska ringa, men den ökades småningom mot spektrums violetta del. Tabellen ger en översigt av resultaten.

λ i $\mu\mu$	ε_2 *korr.*	ε_3 *korr.*	ε_3 *ber.*	ε_4 *korr.*	ε_4 *ber.*
489	—	—	—	0.19999	—
504	—	0.42303	—	0.04294	0.04230
524	0.22584	0.07493	0.07528	0.00751	0.00749
547	0.04347	0.01439	0.01449	0.00148	0.00144
559	0.02070	0.00722	0.00690	0.00069	0.00072
587	0.00924	0.00308	0.00308	0.00034	0.00031
641	0.00530	0.00181	0.00177	0.00016	0.00018
687	0.00444	0.00150	0.00148	0.00018	0.00015

Som synes, avvika de experimentellt funna värdena blott föga från de enligt B e e rs lag beräknade. Detta gäller även den röda delen av spektrum, där dock för flere av de här undersökta substanserna överensstämmelsen varit mindre god än för ljus av annan våglängd, emedan absorptionen i rödt ofta varit så ringa, att ett fel på några enheter betydt jämförelsevis mycket. Därtill kommer ännu, att ε för lösningsmedlet (vatten) är störst för rödt ljus, så att $\varepsilon_{korr.}$ kommer att bli skillnaden mellan två nästan lika stora tal.

Med spektroskop erhöllos (lösning n:o 3) följande värden:

skikttjocklek 0,2 mm, absorption från 504 $\mu\mu$.
» 40 » » » 514 »

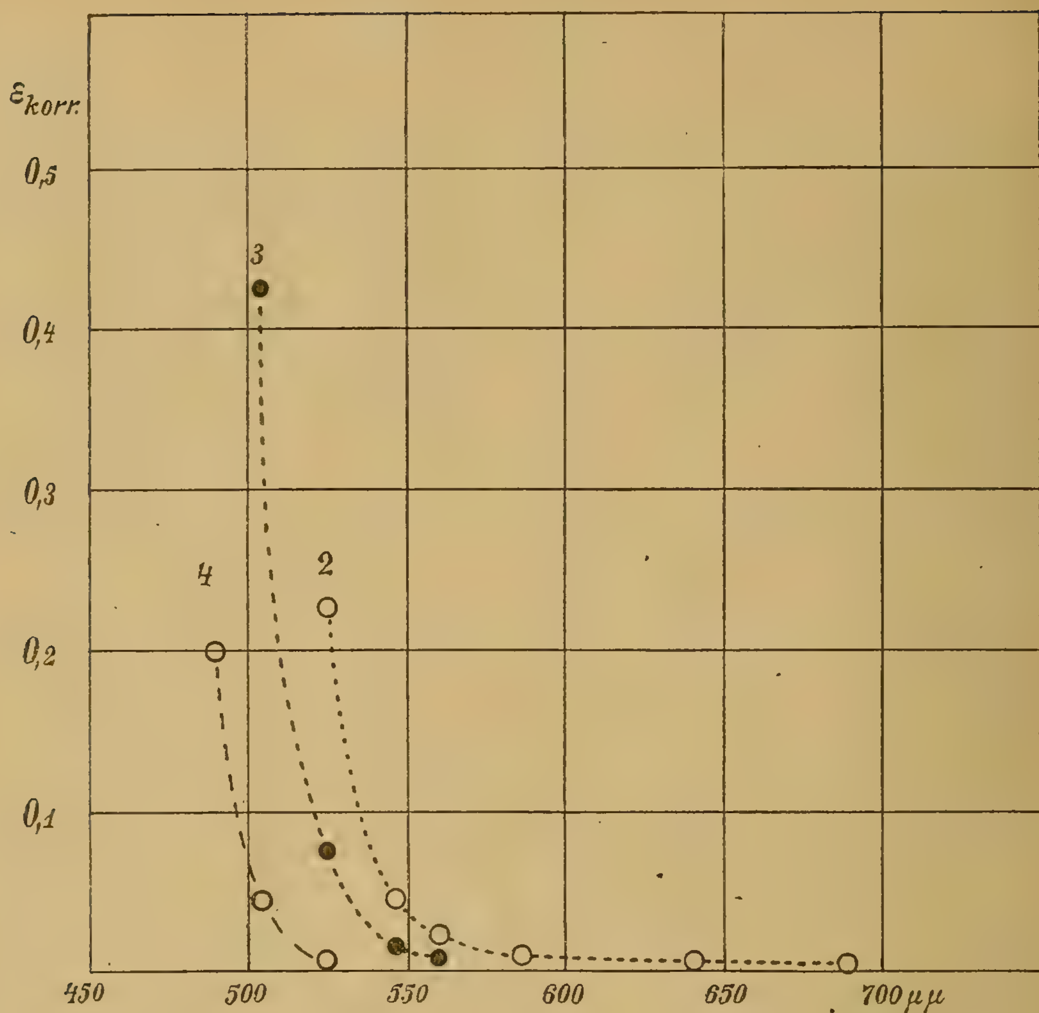


Fig. 5.

Vid undersökning med gitter blev max. för abs. ej så tydligt, att det med säkerhet kunde bestämmas. Buss[1]) anger 435 och 385 $\mu\mu$.

Tillsats av svavelsyra, klorvätesyra och salpetersyra ävensom ammoniak åstadkom ingen synbar färgförändring, varför kvantitativa mätningar med sura eller basiska Naphtollösningar ej gjordes.

Eosin gelbl. M. P.

Eosin utgör i likhet med Erythrosin, som behandlas å sid. 19, ett derivat av Resorcin. Det vanliga Eosinet är tetra-

---

[1]) O. Buss, ibid. För en närmare översikt av litteraturen rörande här undersökta ämnen hänvisas till Kayser's Spectroskopie III och en sammanställning av Baly och Stewart i Rep. Brit. Ass. för år 1916.

bromfluoresceinkalium. Det här nedan undersökta preparatet, märkt Eosin gelbl. M. P., är ett mörkrödt (rödbrunt) pulver, vars lösningar i flere fall utmärka sig genom stark fluorescens. Av substansen löstes först 1 g på 1 l vatten. Lösningens färg var vackert röd, fluorescensfärgen grön. Emedan den starkt absorberade spektrums gula, gröna, blåa och violetta del, utspäddes den i förhållandet 1/10 och 1/100 (lösningarna n:ris 2 och 3). Maximum för absorption kunde ej dock ens med sistnämnda lösning bestämmas, varför större utspädning måste användas. Därför bereddes ännu två andra lösningar (n:ris 4 och 5), vilkas koncentrationer voro 1/1000 resp. 1/5000 av den första lösningens. Samtliga lösningar fluorescerade, starkast N:o 2. Med avseende å färgen var lösningen n:o 2 orangegul, de svagare lösningarna blekröda.

λ i $\mu\mu$	ε_1 korr.	ε_2 korr.	ε_3 korr.	ε_4 korr.	ε_5 korr.	ε_5 ber.
456	—	—	0.07888	0.00627	0.00111	0.00125
462	—	—	0.10202	—	—	—
468	—	—	0.15986	0.01600	0.00289	0.00320
475	—	—	0.21652	0.02051	0.00546	0.00410
482	—	—	0.28536	0.03334	0.00786	0.00667
487	—	—	0.28508	0.02960	0.00798	0.00592
489	—	—	0.30446	0.03389	0.00807	0.00678
497	—	—	—	0.04592	0.01046	0.00918
505	—	—	—	0.06909	0.01498	0.01382
514	—	—	—	0.07739	0.01760	0.01548
524	—	—	0.43910	0.05374	0.01269	0.01275
535	—	—	0.14336	—	—	—
547	—	0.25495	0.03139	0.00384	0.00245	0.00070
559	—	0.07279	—	—	—	—
572	0.27614	0.01912	0.00253	—	—	—
587	0.08409	0.00591	—	—	—	—
603	0.02711	0.00227	0.00021	—	—	—
620	0.01420	0.00135	—	—	—	—
652	0.00447	0.00060	0.00059	—	—	—
687	0.00347	0.00078	0.00015	—	—	—

I tabellen är med beaktande av B e e r s lag ε beräknat blott för lösningen n:o 5. För de övriga koncentrationerna erhålles $\varepsilon_{ber.}$ omedelbart ur närmast högre koncentration genom att taga 1/10 av motsvarande värde för $\varepsilon_{korr.}$.

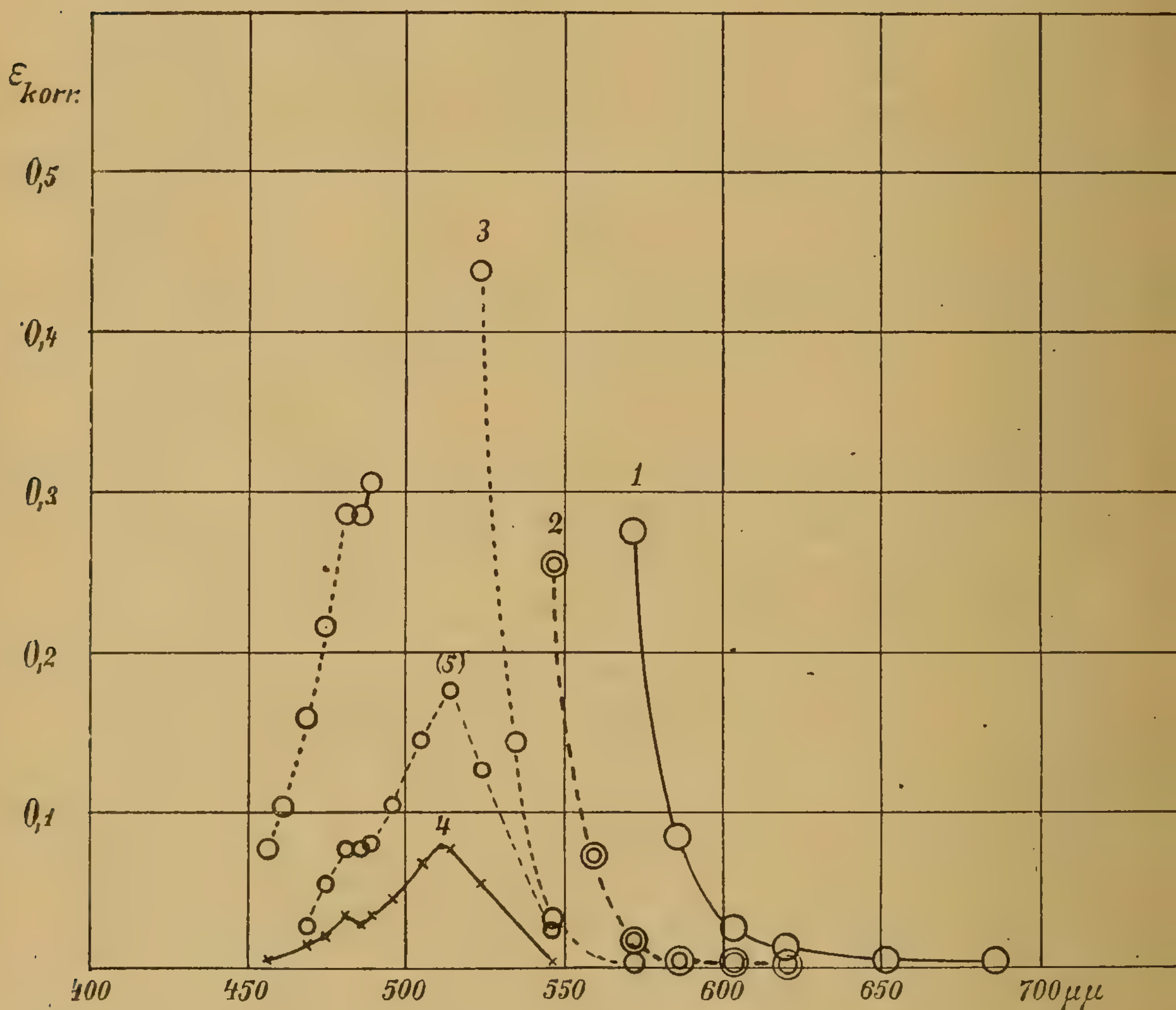


Fig. 6.

Överensstämmelsen mellan de beräknade och de experimentellt funna värdena är avgjort dålig. Flerstädes visa sig t. o. m. synnerligen stora avvikelser från B e e r s lag. Då för flere värden ända till fem serier kontrollmätningar gjordes, kunna differenserna ej bero på mätningsfel. Men den omständigheten, att samtliga här undersökta lösningar visa fluorescens, leder tanken därpå, att avvikelserna stå i samband med denna sålunda, att fluorescerande lösningar ej

följa Beers lag. Såsom jag senare fann, har denna omständighet redan tidigare framhållits av Söderborg[1]) och bekräftats av van der Plaats[2]). Söderborg, vilken i likhet med van der Plaats utom absorptionen undersökte även dispersionen, begagnade en Vierordt-spektralfotometer, van der Plaats en fotometer av Glans konstruktion. Den förre undersökte lösningar av Eosin, Erythrosin och Fluorescein, den senare bl. a. Erythrosin, Krystallponceau och Rose bengale. Då mina mätningar utförts med andra koncentrationer och en spektralapparat av annan konstruktion, erbjuder jämförelsen av resultaten ett visst intresse.

Antalet undersökningar rörande absorptionsförhållandena hos Eosin-lösningar är över huvud rätt stort (jmfr. t. ex. H. Kayser, Spectroscopie III p. 510—511 samt Rep. Brit. Ass. (1916).

De icke fluorescerande lösningarna uppvisa två maxima[3]), vilka enligt Formánek[4]) hos vattenlösningar av Eosin för det mesta ligga vid 5175 och 4829 Å. Andra forskare finna något avvikande värden, vilket kan förklaras därigenom, att en mängd olika, icke närmare angivna preparat blivit undersökta. Även Söderborg finner hos de icke fluorescerande lösningarna två tydliga absorptionsband, hos de fluorescerande lösningarna reducerar sig det mot violett belägna maximet till en liten utbuktning av kurvan. Detta sakförhållande framträder tydligt hos mina kurvor för ε i fig. 6. Huvudmaximum ligger där vid 513 $\mu\mu$, det obetydliga sekundära maximet vid 482 $\mu\mu$.

e). *Erythrosin B M. P.*

Av Erythrosin, tetrajodfluorescein, ett mörkrödt pulver, undersöktes inalles fem olika starka vattenlösningar. Först

---

[1]) B. Söderborg, Ann. d. Phys. **41**. p. 381—402 (1913).

[2]) B. J. van der Plaats, Ann. d. Phys. **47**. p. 429—462 (1915).

[3]) Jmfr. ock flere intressanta teoretiska avhandlingar av J. Stark Physik. Zs. för åren 1905—1908, t. ex. **9**. p. 85—94 (1908).

[4]) J. Formánek, Spektralanalytischer Nachweis .... Berlin (1900).

bereddes en lösning innehållande 1 g substans per liter dest. vatten. Denna visade i genomgående ljus en vackert röd färg, i reflekterat ljus åter en brun färg. Fluorescensen var tydlig. Lösningen skummade något vid beredningen.

Lösningen n:o 1 var alltför koncentrerad för att kunna undersökas med spektralfotometer. Den utspäddes därför i förh. 1/10 (lösn. n:o 2), 1/100 (n:o 3), 1/1000 (n:o 4) och 1/5000 (n:o 5). Lösningarna n:ris 1—4 fluorescerade, tydligast N:o 2, minst N:o 4, hos n:o 5 förmärktes nästan ingen fluorescens. N:o 5 var till färgen svagt blekröd.

Resultaten av mätningarna med spektralfotometern framgå av vidstående tabell samt av fig. 7. I tabellen äro de enligt Beers lag beräknade extinktionskoefficienterna utsatta blott för lösningen n:o 5 (beräknade ur n:o 4); för de övriga lösningarna fås motsvarande tal omedelbart genom att taga 1/10 av $\varepsilon_{korr.}$ för närmast högre koncentration.

λ i $\mu\mu$	ε_1 korr.	ε_2 korr.	ε_3 korr.	ε_4 korr.	ε_5 korr.	ε_5 ber.
445	—	—	0.02842	0.00541	—	—
468	—	—	0.07970	0.01135	0.00313	0.00227
475	—	—	0.10243	0.01780	—	—
482	—	—	0.13644	0.02013	0.00570	0.00403
489	—	—	0.17871	0.02363	0.00665	0.09473
497	—	—	0.23070	0.02913	0.00771	0 00583
505	—	—	0.32439	0.03910	0.00938	0.00782
514	—	—	0.39398	0.04576	0.01095	0.00915
524	—	—	0.32241	0.03963	0 00982	0.00793
533	—	—	0.22750	0.03010	0.00790	0.00602
547	—	—	0.15352	0.02197	—	—
559	—	0.47673	0.05214	0.00928	—	—
572	—	0.11985	0.01257	—	—	—
587	0.33126	0.03034	0.00356	0.00193	—	—
603	0.11748	0.01125	0.00242	—	—	—
620	0.05493	0.00600	0.00205	0.00195	—	—
652	0.02945	0.00408	—	—	—	—
687	0.02283	0.00284	—	—	—	—

Beers lag är således ej uppfylld för ovan undersökta fluorescerande vattenlösningar av Erythrosin.

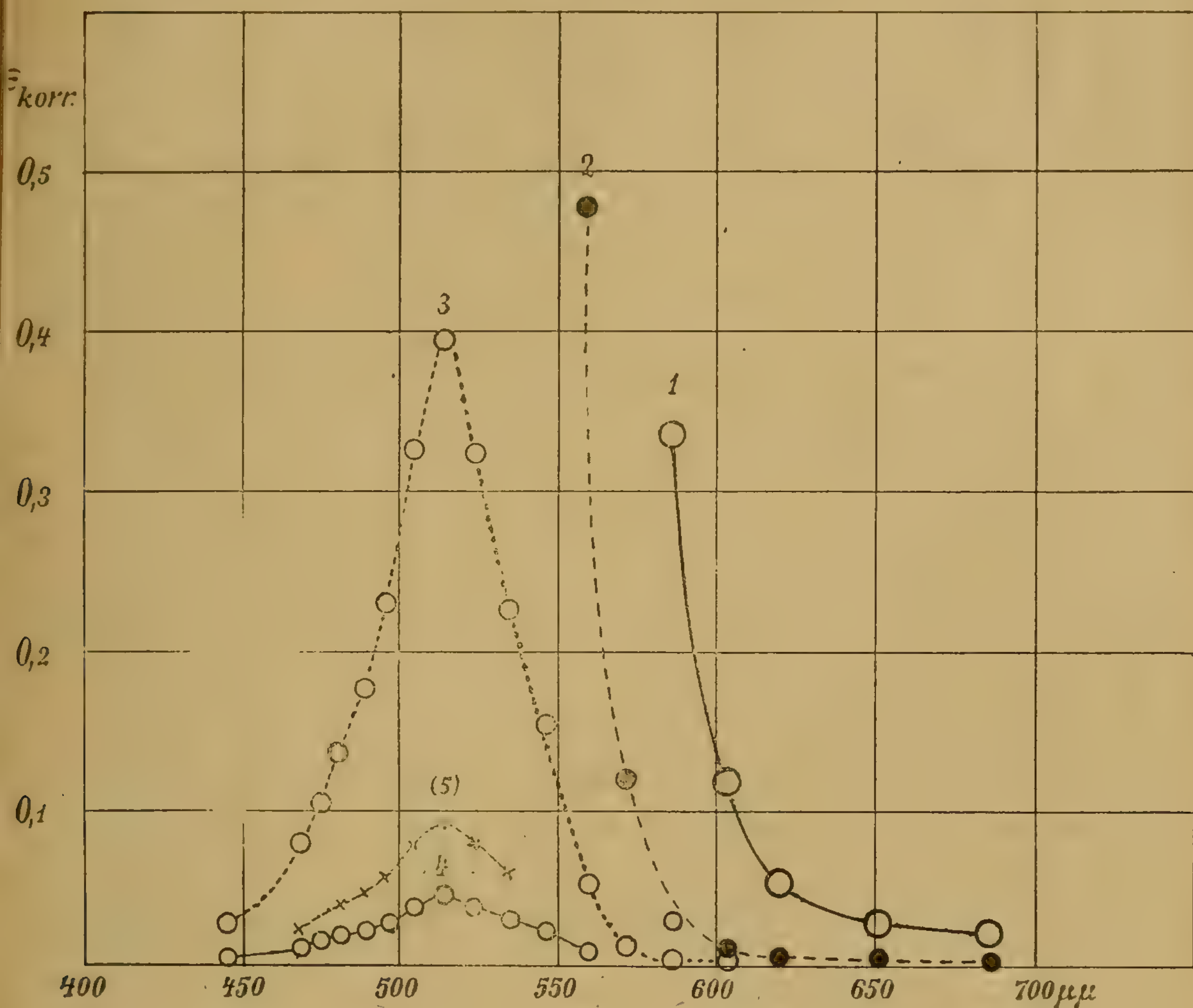


Fig. 7.

Av fig. 7 framgår, att maximum för absorptionen ligger vid 514 μμ. I trakten av 485 μμ finnes hos ett par av kurvorna för ε en svag utbuktning, dock är denna mindre tydlig än hos Eosin-lösningarna.

Bland tidigare undersökningar må nämnas, att Eder [1]) angiver läget för huvudmaximum i vattenlösning vara 522 μμ, Formánek [2]) för en mängd olika preparat i medeltal 524, det sekundära maximet vid 489 μμ.

---

1) J. M. Eder, Wien. Ber. 92. II. p. 1246—1372 (1885).

2) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ..... Berlin (1900).

Med *spektroskop* erhöllos följande värden:

N:o 1. 9,2 mm skikt. Kontinuerlig absorption från 574,0 $\mu\mu$
40 » » » » » 596,5 »
N:o 2. 9,2 mm skikt. Band 562,2—472,0 Kont. abs. fr. 440,5 »
40 » » » 567,5--
N:o 3. Koncentration 1/5 av den förras.
9,2 mm skikt. Band 539,5—492,0 $\mu\mu$
40 » » » 558,2—472,0 »

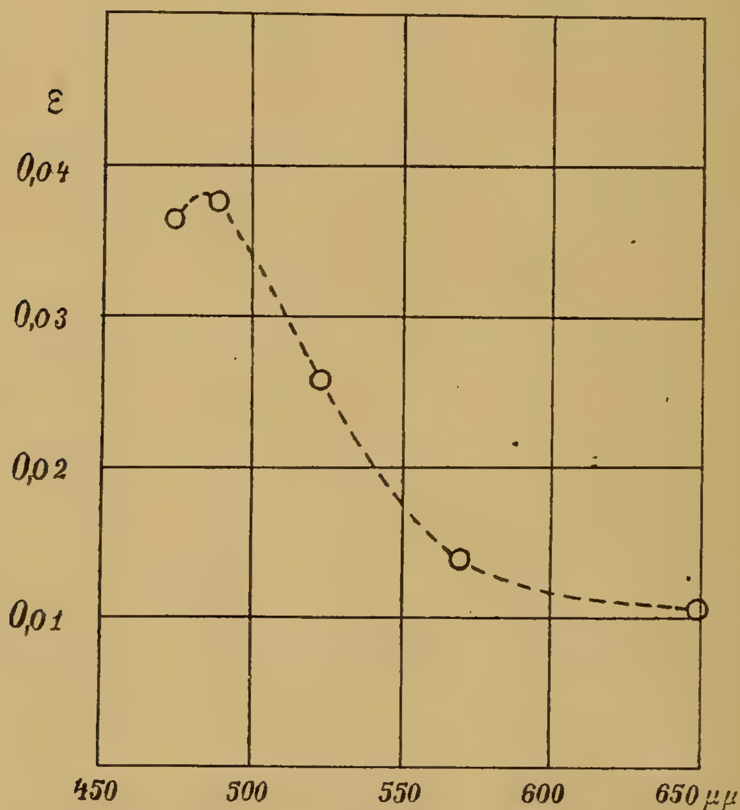


Fig. 8.

Tillsats av svavelsyra, klorvätesyra eller salpetersyra gjorde, att färgen nästan helt och hållet försvann, endast en svag gul färgning återstod. Vid tillsats av den förstnämnda syran försköts maximum för absorption mot violett, såsom efterföljande tabell för ε giver vid handen. Svavelsyremängden utgjorde 2 ccm koncentrerad syra (sp. vikt 1,84) på 200 ccm av lösningen n:o 2, således 1 % per volym, och mätningarna utfördes kort tid efter beredandet av lösningen.

649 $\mu\mu$	0,01047	570 $\mu\mu$	0,01385	523 $\mu\mu$	0,02567
488 »	0,03748	474 »	0,03625.		

Ovanstående värden för ε äro visserligen okorrigerade, men då extinktionskoefficienterna äro små i jämförelse med själva lösningens, ger vidstående kurva en tydlig bild av absorptionsförloppet. Maximum, som är svagt utpräglat, ligger vid 488 $\mu\mu$.

f). Rose Bengale M. P.

behandlades redan i förra delen av denna undersökning [1]), men blott förberedelsevis. Här nedan följer nu en komplettering därtill. Detta sker dels av den orsaken, att tidigare blott två korta serier för extinktionskoefficienterna stodo mig till buds, då det gällde att kontrollera giltigheten av Beers lag, dels ock, emedan Rose Bengale i likhet med Eosin och Erythrosin är ett Resorcinderivat och i vissa av sina lösningar uppvisar fluorescens, ehuru ej starkt utpräglad.

Tidigare undersöktes tre lösningar av Rose Bengale med en substansmängd av resp. 1, 0,05 och 0,01 g per liter dest. vatten, dock anfördes för den sistnämnda lösningen blott fyra värden på ε i och för bestämning av absorptionsmaximum. Nu undersöktes i detalj fem vattenlösningar, vilka innehöllo resp. 0,5, 0,1, 0,01, 0,001 och 0,0002 g per liter. Den första och den andra av dessa, i tabellen betecknade med n:o 1 och 2, fluorescerade märkbart i gulbrunt, den tredje fluorescerade obetydligt, men hos n:o 4 och 5 förmärktes ingen fluorescens.

I tabellen är $\varepsilon_{2\ ber.}$ beräknad ur $\varepsilon_{1\ korr.}$ och $\varepsilon_{5\ ber.}$ ur $\varepsilon_{4\ korr}$ under förutsättning av den Beerska lagens giltighet.

Enligt van der Plaats [2]) gäller Beers lag för 10 % $3\,{}^1/_3$ % och 1 % vattenlösningar av Rose Bengale. De mätningar jag tidigare utfört med lösningar innehållande 1 g och 0,005 g per liter, voro så fåtaliga att någon större avvikelse från nämnda lag i allmänhet ej kunde konstateras

---

[1]) Ibid. p. 19.

$\lambda\mu\mu$	$\varepsilon_{1\,korr.}$	$\varepsilon_{2\,korr.}$	$\varepsilon_{2\,ber.}$	$\varepsilon_{3\,korr.}$	$\varepsilon_{4\,korr.}$	$\varepsilon_{5\,korr.}$	$\varepsilon_{5\,ber.}$
456	—	0.10935	—	0.01203	0.00116	—	—
468	—	0.17597	—	0.01950	0.00246	—	—
475	—	0.23664	—	0.02500	0.00235	—	—
482	—	0.31149	—	0.03515	0.00340	—	—
489	—	—	—	0.05064	0.00510	—	—
497	—	—	—	0.07454	0.00738	—	—
505	—	—	—	0.09886	0.00931	0.00218	0.00186
514	—	—	—	0.11165	0.01180	0.00251	0.00236
524	—	—	—	0.16076	0.01569	0.00322	0.00314
535	—	—	—	0.23758	0.02333	0.00469	0.00467
541	—	—	—	0.25385	0.02561	0.00526	0.00512
547	—	—	—	0.24250	0.02460	0.00503	0.00492
559	—	—	—	0.09278	0.01017	0.00186	0.00203
572	0.41589	0.11900	0.08318	0.01565	0.00161	—	—
587	0.06734	0.01372	0.01347	0.00144	0.00081	—	—
603	0.01650	0.00413	0.00330	0.00047	—	—	—
620	0.00664	0.00154	0.00133	0.00016	—	—	—
652	0.00350	0.00197	0.00075	0.00015	—	—	—
687	0.00276	0.00115	0.00055	—	—	—	—

(utom för 587 $\mu\mu$). Genom jämförelse av samtliga serier för ε framgår emellertid, att för de vattenlösningar, som innehålla resp. 1, 0,5, 0,1 och 0,05 g per liter den B e e rska lagen icke gäller; däremot stämma de funna och de beräknade värdena för 0,01, 0,001 och 0,0002 g per liter rätt väl överens. Lösningen med 0,05 g substans står dock på gränsen mellan de båda grupperna. Anmärkningsvärdt är, att de fyra förstnämnda lösningarna fluorescera, den svagaste av dem dock blott obetydligt. Även här koinciderar således fluorescensen med avvikelser från B e e rs lag. Dock äro för dessa lösningar av Rose Bengale varken fluorescensen eller differenserna lika starkt framträdande som hos Eosin och Erythrosin.

Maximum för absorption ligger vid 541 $\mu\mu$ (jmfr. kurvorna). Samma värde erhölls av mig tidigare. Kurvan för $\varepsilon_{3\,korr.}$ visar en svag utbuktning vid 505 $\mu\mu$.

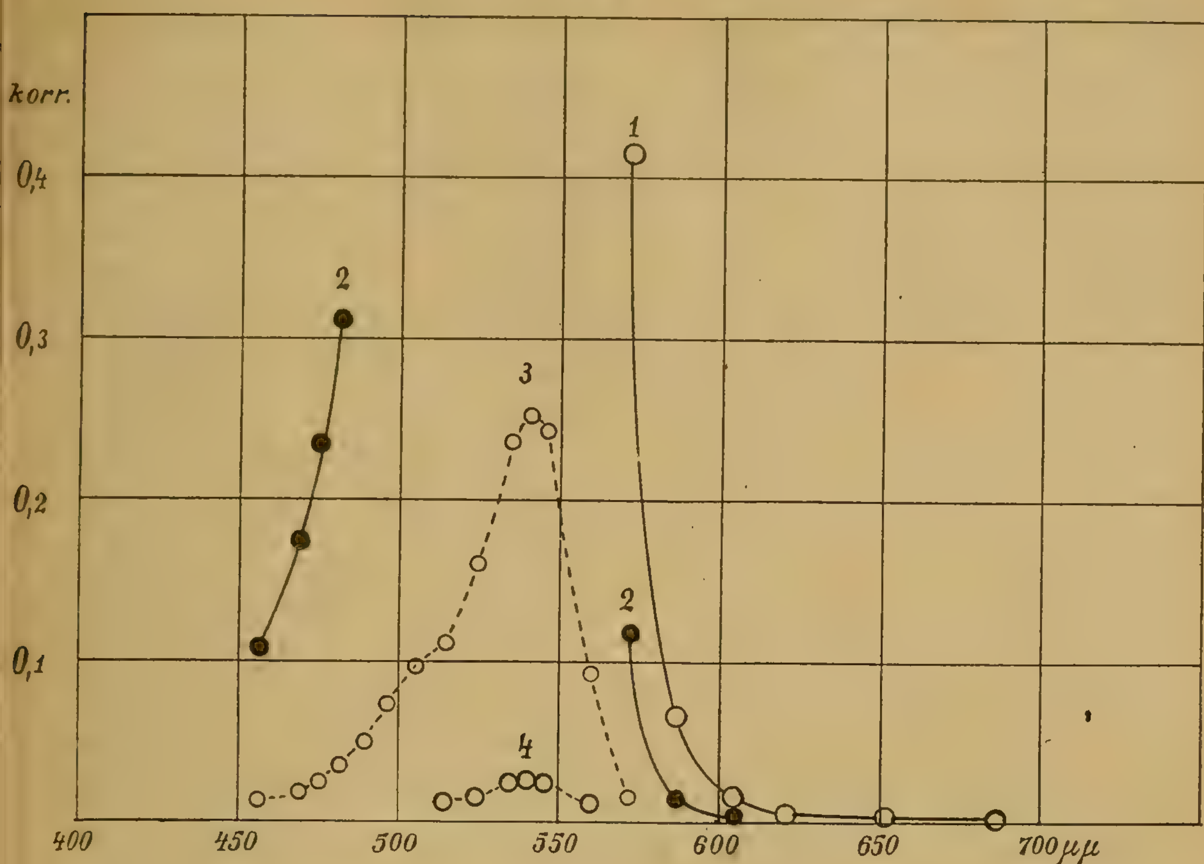


Fig. 9.

g). Indigocarminblau B G M. P.

Av detta till färgen mörkblåa pulver löstes 1 g på 1 liter destillerat vatten. Vätskan skummade något vid beredandet. Den sålunda erhållna lösningen n:o 1 var så starkt ljusabsorberande, att med densamma inga mätningar kunde göras. Den utspäddes därför i förhållandet 1 : 10 med vatten. Lösningen n:o 2 var med avseende å färgen vackert indigoblå. Dess absorptionsförmåga var ännu rätt stor. För bestämning av läget för absorptionsmaximum, som ligger i spektrums röda del, blev det nödvändigt att undersöka ytterligare två lösningar, n:ris 3 och 4, vilkas koncentrationer voro 1/100 resp. 1/1000 av den ursprungliga lösningens. Till färgen voro dessa ljusare blå än n:o 2 med en dragning i grönt.

Tabellen å följande sida ger en översikt av resultaten.

λ i $\mu\mu$	ε_2 *korr.*	ε_3 *korr.*	ε_3 *ber.*	ε_4 *korr.*	ε_4 *ber.*
468	0.03979	—	0.00398	—	—
489	0.08018	0.00798	0.00802	—	0.00080
514	0.19518	—	0.01952	—	—
535	0.42370	0.04247	0.04237	0.00422	0.00425
572	—	0.16034	—	0.01597	0.01603
603	—	0.31241	—	—	0.03124
620	—	0.51781	—	0.05187	0.05178
631	—	—	—	0.06892	—
641	—	—	—	0.07479	—
652	—	0.50238	—	0.05077	0.05024
663	—	0.21372	—	—	0.02137
687	0.23795	0.02884	0.02380	0.00292	0.00288
712	0.03758	—	0.00375	—	—

Överensstämmelsen mellan de experimentellt funna och de enligt B e e rs lag beräknade värdena är i allmänhet god. Ett undantag utgör ε_2 för $\lambda = 687$ $\mu\mu$, som är relativt allt-för litet. Emellertid stiger kurvan för extinktionskoefficienterna raskt i omgivningen av 687 $\mu\mu$, vilket i någon mån försvårar mätningarna.

Av kurvan framgår, att absorptionsmaximum ligger vid 540,5 $\mu\mu$. Samma värde erhölls med spektroskop. Vid spektroskopisk undersökning utgjorde gränserna för absorptionen:

Lösning n:o 2.	9,2 mm absorberande skikt:	Band	673—575 $\mu\mu$
	49 » » »	»	690—536 »
Lösning n:o 3.	9,2 » » »	»	655—624 »
	40 » » »	»	662—603 »

På grund av sin praktiska betydelse har färgämnet indigo blivit jämförelsevis ofta undersökt med avseende å ljusabsorptionen (jmfr. t. ex. K a y s e r, Spectroscopie III, p. 518). Enligt V o g e l[1]) visar indigoånga ett bredt absorp-

[1]) H. W. V o g e l, Ber. chem. Ges. **9**. p. 588—590 (1876), **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878), Berl. Ber.1878. p. 409—431, Praktische Specktral-analyse.... Berlin 1889.

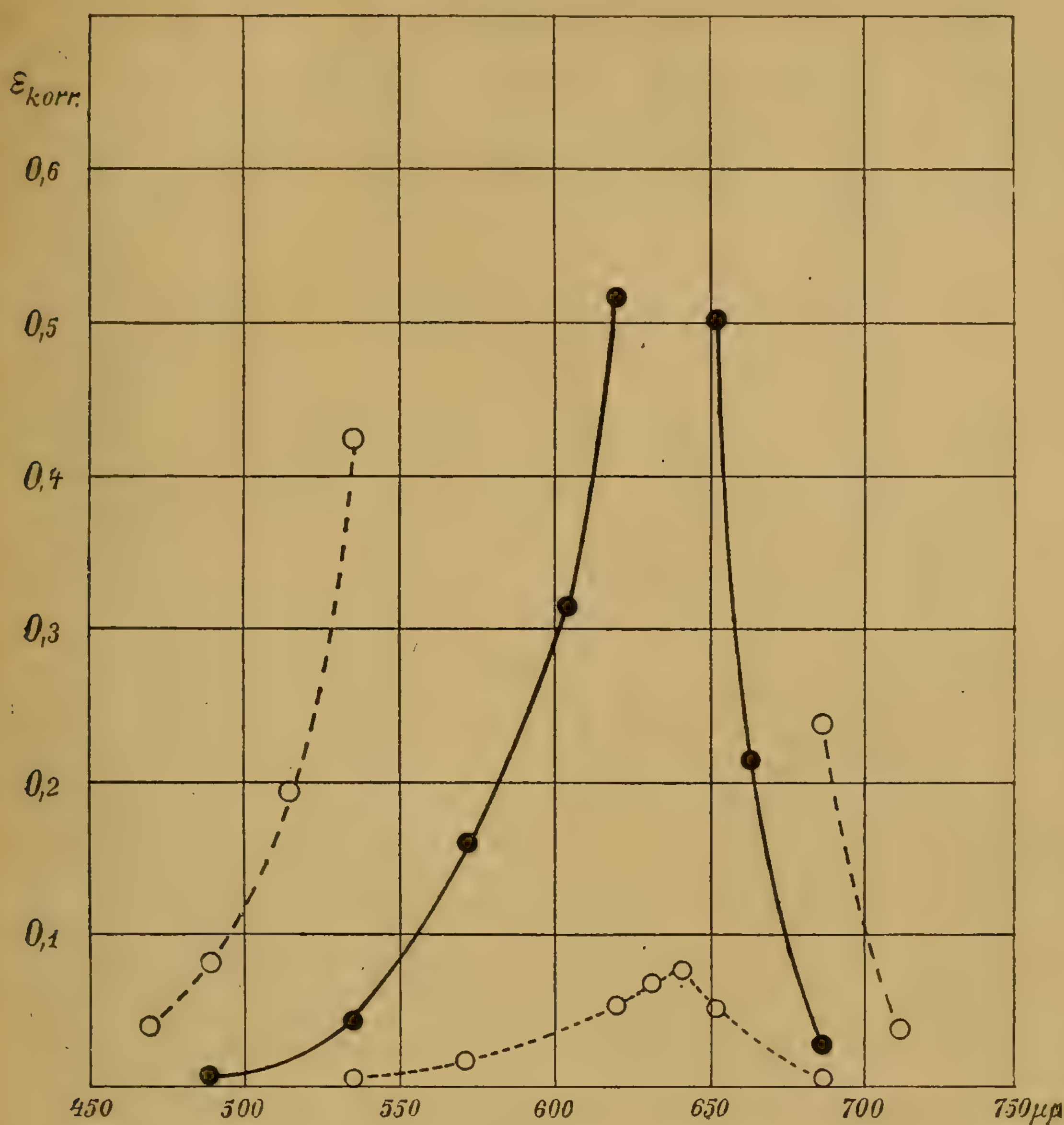


Fig. 10.

tionsband mellan D och F (således 589—486 μμ) med maximum vid 540 μμ). Bättre överensstämmelse med avseende å de ovan funna gränserna erbjuda M a c a g n o s [1]) undersökningar, enligt vilka absorptionsbandet sträcker sig från 6705—5362 Å. med maximal absorption från 6550 till 6267.

Vid tillsats av svavelsyra, klorvätesyra eller salpetersyra övergick indigocarminlösningens blåa färg till gul med en nyans i grönt. Ammoniak åstadkom ej någon färgföränd-

[1]) H. M a c a g n o, Chem. News. 43. p. 202—203 (1881).

ing. Till 100 ccm indigocarminlösning n:o 3 sattes 2 ccm conc. svavelsyra (sp. v. 1. 84). Absorptionen var obetydlig från 700 ända till c:a 490 $\mu\mu$, men steg därefter långsamt mot violett. Kurvan för ε erbjöd sålunda föga av intresse, varför densamma här ej skall bifogas.

Sammanfattning.

Dessa undersökningar av lösningars ljusabsorption, vilka bilda en fortsättning av mina tidigare [1]), omfatta följande sju ämnen: *Aurantia extra, märkt M. P., Echtrot extra M. P., Naphtolgelb L M. P., Eosin gelbl. M. P., Erythrosin B M. P., Rose Bengale M. P.* och *Indigocarminblau B C M. P.* Av dessa har jag förut förberedelsevis undersökt [2]) Rose Bengale. Mätningarna omfatta den synliga delen av spektrum.

Avsikten med dessa mätningar var dels att vinna en allmän överblick av ljusabsorptionen i ovannämnda ämnens vattenlösningar och därvid särskildt bestämma läget av absorptionsmaxima, dels att pröva giltigheten av Beers lag för ljus av olika våglängd. Tyngdpunkten av undersökningen ligger i de kvantitativa mätningarna med en *spektralfotometer av König-Martens konstruktion*, dock ha även ett *spektroskop* och en *gitterspektrograf* kommit till användning.

Emedan dessa undersökningar direkt ansluta sig till den tidigare serien, vilken omfattade lösningar av *Brilliant Safranin*, märkt *G M. P., Tartrazin M. P.* och *Krystall Ponceau 6 R M. P.*, så sammanföras för vinnande av bättre översikt samtliga huvudresultat i vidstående tabell.

Av tabellen framgår, att Beers lag ej gäller för lösningar, som fluorescera, ej heller för ovannämnda icke fluorescerande Echtrotlösningar.

Ovanstående undersökning är utförd dels å Universitetets fysikaliska laboratorium dels å de Hydrografiska havs-

---

[1]) H. Lunelund, Bidrag till kännedom av lösningars ljusabsorption I. Öfvers. af Finska Vet.-Soc. Förh. Bd. LIX. 1916—1917. Afd. A. N:o 21.

[2]) Ibid. p. 19.

Substans	Koncentration g per l v.	Max. av abs. λ i $\mu\mu$	Anmärkningar
Brilliant Safranin	0.2096	519	Alltför koncentrerad för mätn.
D:o jämte konc.	0.0052(4)	—	Beer's lag gäller
svavelsyra (sp. v.	0.0013(1)	—	» » »
1.84), satt till			
lösn. n:o 2. Ta-	0.100	566	färg rödviolett
len ange syre-	0.333	582	» blå »
halten (per vo-	0.466	587	» blå
lym)	0.600	622	» grön
Tartrazin. . . .	4.6830	—	Beer's lag gäller
	0.9366	—	» » »
	0.1222	—	» » »
Krystall Ponceau .	1.000	—	Beer's lag gäller
	0.100	—	» » »
	0.001	—	» » »
Aurantia extra. .	0.996(5)	424	Beer's lag gäller
	0.0997	—	» » »
	0.0099(7)	—	» » »
Echtrot extra . .	1.000	505	Betydande avvikelser från Beer's lag.
	0.100	»	
	0.010	»	
	0.001	»	
Naphtolgelb . . .	3.000	—	Beer's lag gäller
	1.000	—	» » »
	0.100	—	» » »
Eosin gelbl. . . .	1.000	—	Lösningarna fluorescera. Beer's lag gäller ej.
	0.100	—	
	0.010	513 (482)	
	0.001	»	
	0.0002	»	

Substans	Koncentration g per 1 v.	Max. av abs. λ i μμ	Anmärkningar
Erythrosin . . .	1.000	—	Lösningarna fluorescera.
	0.100	—	Beer's lag gäller ej.
	0,010	514 (485)	
	0.001	»	
	0.0002	»	
Rose Bengale . .	1.000	—	De tre första lösningarna fluorescera, den fjärdes fluorescens osäker, de tre sista fluorescera ej. För de sistnämnda gäller Beer's lag, för de övriga ej.
	0.500	—	
	0.100	—	
	0.050	541 (505)	
	0.010	—	
	0.001	—	
	0.0002	—	
Indigocarminblau	1.000	—	Alltför koncentrerad för att tillåta mätning.
	0.100	540.5	Beer's lag gäller
	0.010	—	» » »
	0.001	—	» » »

undersökningarnas laboratorium. Till Prefekterna, Professor Hj. Tallqvist och Dr R. Witting, ber jag härmed få uttala min varma tacksamhet för vänligheten att ställa nödiga apparater och preparat till mitt förfogande.

Helsingfors i april 1918.

Deutsches Referat.

Die vorliegende Untersuchung bildet die Fortsetzung zu meinen 1917 veröffentlichten Messungen über die Lichtabsorption und umfasst Lösungen von sieben Farbstoffen, nämlich: *Aurantia extra* mit der Marke *M. P.*, *Echtrot extra M. P.*, *Naphtolgelb L M. P.*, *Eosin gelbl. M. P.*, *Erythrosin*

B M. P., *Rose Bengale M. P.* und *Indigocarminblau B C M. P.* Früher wurde von mir *Brilliant Safranin G M. P.*, *Tartrazin M. P.* und *Krystall Ponceau 6 R M. P.* untersucht. Sämmtliche Preparate sind von der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrication in Berlin bezogen.

Der Zweck der Untersuchung war einen allgemeinen Überblick über die Lichtabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums zu gewinnen und dabei besonders die Max. zu bestimmen, aber auch die Prüfung des B e e rschen Gesetzes. Die Messungen wurden hauptsächlich mit einem Spektralphotometer K ö n i g-M a r t e n s'scher Konstruktion ausgeführt, doch kamen auch ein Spektroskop und ein Gitterspektrograph zur Verwendung. Das B e e rsche Gesetz gilt nicht für fluoreszierende Lösungen (auch nicht für die hier untersuchten Lösungen von Echtrot extra, bei denen keine Fluoreszens beobachtet wurde). In allen übrigen Fällen gilt das Gesetz praktisch.

Öfversigt af Finska Vetenskaps Societetens Förhandlingar.
Bd LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 13.

Über einige von Bequaert in Nordafrika gesammelte Tenthredinoiden.

Von

RUNAR FORSIUS.

Schon vor einigen Jahren sandte mir Dr. Jos. Bequaert-Brügge, eine kleinere Sammlung Tenthredinoiden die er im Jahre 1910 in Algier gesammelt hatte. Obwohl ich sogleich in dieser Sammlung mehrere interessante Spezies entdeckte, ist deren genauere Beschreibung durch allerlei dazwischengekommene Umstände bis jetzt aufgeschoben worden.

Die Sammlung enthält 99 Exemplare, die sich auf 13 Gattungen und 23 Arten verteilen. Sämmtliche Stücke befinden sich vorläufig in meiner Sammlung.

TENTHREDINIDAE.

Tenthredinini.

Tenthredo contigua Kon. 1 ♂ Tlemen de Berquerin, 900—1000 m, 20. IV. (Die Wespe trägt auf dem Hinterleibe zwei, zwischen den Tergiten sich festhaltende, schwarze Parasiten). 1 ♀ Sidi Ferruch 1. IV.

T. rufonigra André. 7 ♂♂ Mascara 8. V, Palikas (Mascara) 11. V, Sa Cruz 11. V, 5 ♀♀ Sa Cruz 17—19. IV, Mascara 8. V, Quarsenis, Beni Tiguis 17. V.

T. lucasi Kby (= balteata Kriechb. nec Klug!). 3 ♂♂ Mascara, Ain Jekan 7. V, 4 ♀♀ Sa Cruz 11. IV, Ain Jekan 7. V und Noiseux 23. IV.

Macrophya rustica L. und ♀ *var. tegularis Kon.* 1 ♀ Quarsenis 17. V, 2 ♂♂, 3 ♀♀ Birmandreis 24—31. V, 6 ♂♂ Mazafrau 1. VI, 1 ♂, 1 ♀ Eleosachosar, Fontanem Birmandreis 8. VI, 1 ♂ 1 ♀ Glauen Bliodach 16. VI, 1 ♂ Qued Ouchaia 10. VI. Alle ♀♀ gehören *var. tegularis Kon.* zu.

M. hispania Kon. ♀ *var. nov. africana.* Sonst wie das ♀ der Nominantform gebaut und gefärbt, wenigstens nach Konow's [1] und Enslin's [2] Beschreibungen zu urteilen, unterscheidet sich aber hauptsächlich dadurch, dass der weisse Fleck vor dem Ende der Hintertibien fehlt. Auch sind die Flügelschuppen ganz schwarz und nur die Abdominalsegmente 5—7 seitlich gefleckt. Sonst ist die gelblichweisse Färbung ziemlich reichlich vorhanden: ein Fleck neben dem Scheitel, Hinterrand des Pronotums, Schildchen, Schildchenanhang, Cenchri, Hinterschildchen in der Mitte, ein Fleck an den hintersten Hüften und die Mitte des 8—9 Tergites gelblichweiss. L. 9 mm. 1 ♀ Oran, Cap Falcon 3. V.

Dolerini.

Dolerus africanus ♂♀ *n. sp.* Kopf schwarz, hinter den Augen ein wenig breiter als vorne quer über dieselben, recht grob und dicht punktiert, zwischen den einzelnen Punkten jedoch deutlich glänzend; Scheitel gewölbt, scharf begrentzt, wenig breiter als lang, hinten in der Mitte leicht eingedrückt; Supraantennalgrube deutlich. Thorax beim ♀ gelbrot, nur ein Mittelstreifen am Schildchen, Schildchenanhang, Hinterschildchen, Mesosternum und Epimeren der Mesopleuren sowie Metasternum und Metaepimeren schwarz; beim ♂ ist die schwarze Farbe ausgedehnter: am Mesonotum nur Cenchri weisslich und die ganze Brust schwarz wie auch sämtliche Hüften, Trochanteren und Beine bei beiden Geschlechtern; Thorax oben mässig stark punk-

tiert, deutlich glänzend; Episternen grob und dicht punktiert, beim ♀ kaum glänzend, beim ♂ ganz matt; Schildchen gewölbt, mässig punktiert, deutlich glänzend; Flügel hyalin, Stigma und Geäder schwarz; Flügeldecken gelbrot. Abdomen äusserst fein punktiert, stark glänzend, beim ♀ ganz rotgelb, nur die Sägescheide basal und an der Spitze, wie das Hypopygium, schwarz, beim ♂ das erste Segment vorne schwarz; Sägescheide von oben gesehen breit, reich behaart, am Ende kaum verschmälert, wenig hervorragend; Epipygium breit, ziemlich dicht und grob punktiert; Genitalklappe des ♂ am Ende beinahe abgestutzt; Genitalien des ♂ gelb. L. ♂ = 9, ♀ = 10 mm Flügelspannung: ♂ = 18.5—19, ♀ = 19—20 mm.

3 ♂♂, 3 ♀♀ Maison Carrée 27. III.

Gehört zur *madidus-nigriceps*-Gruppe. Enslin's [3] Bestimmungstabelle leitet für sowohl ♂ als ♀ zu *D. nigriceps Kon.* Diese Art hat aber einen hinter den Augen nicht erweiterten Kopf und das Schildchen ist beim ♀ rot. *D. murcius Kon.* ist am Kopfe und Thorax stärker und gröber punktiert und der Thorax in grösserer Ausdehnung schwarz.

Selandriini.

Athalia glabricollis Thoms. 1 ♂ Maison Carrée 7. II, 1 ♂ Hunun Dey 7. II, 1 ♀ Bab el Oued 31 III, 1 ♀ Husseyn Dey 3. IV, 1 ♀ Sa Cruz 8. IV, 1 ♀ Noiseux 19. IV, 1 ♂ Cap Falcon 3 V, 1 ♀ Palikas, Mascara 11. V, 1 ♀ Eleosachosar, Fontanein, Birmandreis 8. VI, 1 ♂ Husseyn Dey 14. VI, 1 ♀ Oued Ochaia 30. VI.

A. lineolata Lep. var. cordata Lep. 2 ♀♀ Oran 6. II, 1 ♂ Bab el Oued 11. II, 1 ♂ Chateau d'Hydra 1. III, 1 ♂ Husseyn Dey 14. VI.

Empria africana ♀ *n. sp.* Kopf schwarz, nur Labrum und Palpen gelblich, fein aber ziemlich dicht punktiert, wenig glänzend, hinter den Augen nicht verengt, hinten nur andeutungsweise gerandet, mässig grau behaart; Scheitel wenig gewölbt, etwa 1 ½ mal so breit als lang, vorne und seitlich vorne scharf begrenzt, in der Mitte durch

eine seichte Längsfurche geteilt; Stirnfeld deutlich; unter dem unteren Nebenauge eine recht tiefe Furche die sich bis zur Fühlerhöhe erstreckt und in einer tiefen Supraantennalgrube endet; Clipeus recht tief, winklig ausgeschnitten, in der Mitte leicht gekielt, nur mit einer schwachen Andeutung eines Mittelzahnes; Antennen mässig kräftig (etwa wie bei *E. immersa* Kl. gebaut), Glied 1 etwa zweimal so lang als 2, Glied 3 wenig länger als 4, die folgenden allmählich an Länge abnehmend. T h o r a x schwarz, fein punktiert, glänzend; Schildchen flach, stark glänzend, trägt hinten einen vertieften Punkt; Rand des Pronotums, Flügeldecken und Cenchri gelblich, Hüften und Trochanteren schwarz; Beine gelblich; schwarzbraun sind: Basis der Vorderschenkel, Mittelschenkel mit Ausnahme der Knie, Hinterschenkel, die Spitze der Mittel- und Hintertibien, die Spitze des Metatarsus und die Tarsen; Hintersporne wenig länger als die Tibienspitze breit, etwa so lang als $^1/_3$ des Metatarsus; Klauen kräftig, gespalten; Flügel leicht gelblich-hyalin, Costa und Geäder pechbraun; Vorderflügel mit vier Cubitalzellen; Hinterflügel mit einer geschlossenen Mittelzelle, Humeralzelle kurz gestielt. A b d o m e n schwarz, fein punktiert und behaart, glänzend; die Hinterränder der Segmente schmal weiss gesäumt, erste Tergite hinten gelb, 2—6 seitlich gelblichweiss gefleckt; Sägescheide mässig hervortretend, von oben gesehen gegen das Ende ein wenig verschmälert, von der Seite gesehen am Ende leicht abgestutzt. L. = 9 mm. Flügelspannung = 16 mm.

1 ♀ Husseyn Dey 19. VI (Type), 1 ♀ Chateau d'Hydra 1. III (Cotype).

Etwa wie bei *E. excisa Thoms.* gefärbt. Steht dieser Art auch durch die Clipeusbildung nahe, hat aber gespaltene Klauen.

Emphytus armillatus Kon. 2 ♀♀ Sa Cruz 8—11. IV.

E. barbarus André. 1 ♂ Husseyn Dey 7. II, 1 ♀ Chateau d'Hydra 1. III, 2 ♂♂, 2 ♀♀ Birmandreis 24. III—13. IV, 1 ♀ Mazafran 1. VI, 1 ♂, 1 ♀ Birkadem 15. VI.

E. b e q u a e r t i ♀ *n. s p.* Kopf schwarz, Orbiten und Schläfen gelbbraun, Clipeus seitlich weiss gefleckt, Labrum

und Palpen weisslich; Kopf mässig fein punktiert, glänzend, hinter den Augen nicht verengt, hinten schwach gerandet; Scheitel vorne und seitlich deutlich begrenzt, mässig gewölbt, in der Mitte seicht gefurcht, nach hinten verbreitert, etwa 2 mal so breit als lang; Stirnfeld recht undeutlich begrenzt; Supraantennalgrube vorhanden; Clipeus tief rund ausgeschnitten, grobkörnig skulptiert; Antennen schwarz, die 3 letzten Glieder braun, kräftig, kaum so lang als Kopf + Thorax, gegen die Mitte leicht zugedrückt; die Glieder, besonders 4 und 5, gegen das Ende recht stark verbreitert (ein wenig gesägt); Glied 1 ein wenig länger als 2, Glied 3 wenig länger als 4 und nur wenig kürzer als 7 + 8 + 9. Thorax mässig dicht und fein punktiert, glänzend, schwarz, nur der Vorderrand des Pronotums, die Ränder der Flügeldecken und Cenchri weiss; Schildchen wenig gewölbt, wie das Hinterschildchen etwas stärker und gröber punktiert, fast matt; Hüften schwarz; Trochanteren weiss gefleckt; Schenkel schwarz mit gelblichen Knieen; Tibien gelb, innen und hinten schwärzlich gestreift; Tarsen braun; Metatarsus beinahe so lang wie der übrige Fuss, Tibialsporne kurz, nur etwa so lang wie ¼ des Metatarsus; Klauen kräftig, gespalten; Flügel hyalin, Costa und Stigma dunkelbraun; Humeralzelle der Hinterflügel gestielt; keine geschlossene Mittelzelle. Abdomen schwarz, länglichoval, gegen die Mitte leicht verdickt, am Ende von den Seiten leicht zusammengedrückt, oben in der Mitte leicht gekielt, fein nadelrissig skulptiert, ölig glänzend; die hinteren Segmentränder schmal weiss gesäumt, am 1 und 7—9 Segmente etwas breitere weissgelbe Hinterränder; Sägescheide mässig hervorragend, von oben gesehen gegen das Ende wenig verschmälert, von der Seite gesehen am Ende abgeschnitten. L. = 7.5. Flügelspannung = 15.5.

1 ♀ Forêt de Baïnen 22. II.

A. bequaerti n. sp. hat einen beinahe linienförmigen Wangenanhang und nähert sich in dieser Hinsicht *Neacidiophora Enslin.* Die Antennen sind jedoch anders gebaut und auch *A. togatus Panz.*, dem sich diese neue Art ein wenig nähert, hat z. B. einen auffallend kurzen Wangenanhang. Ich habe darum diese neue Spezies unter *Allantus* eingereiht obwohl

auf dieselbe möglicherweise eine neue Gattung gegründet werden könnte.

A. enslini ♀ *n. sp.* Kopf schwarz, hinter den Augen ein wenig verengt, mässig grob und dicht punktiert und grau behaart, glänzend; Scheitel vorne und vorne seitlich scharf begrentzt, in der Mitte (besonders vorne) tief gefurcht, etwa so lang wie breit, hinten wie die Schläfen scharf gerandet; Stirnfeld deutlich begrenzt; Supraantennalgrube recht tief; zwischen den Antennen ein erhabener Wulst; Wangenanhang etwa so lang wie das 2 Antennenglied; Clipeus tief winklig ausgeschnitten; Mandibeln kräftig, zwiegespalten; Labrum, Clipeus seitlich und in der Mitte, Interantennalwulst, je ein Punkt an der Seite des Scheitels hinten und an der oberen inneren Augenecke, die äusseren und inneren Augenränder sowie ein langer Schläfenstreifen weisslich; Mandibeln in der Mitte braun; Antennen schwarz, kurz, nur etwa so lang als der Thorax, Glied 1 etwa zweimal so lang als 2, Glied 3 bedeutend länger als 4, beinahe so lang als 7—9 zusammen, die vier vorletzten Glieder kurz, am Ende verbreitert; Glied 1—2 weiss, 3 oben weiss gestreift, 6—9 braun. Thorax schwarz, stark glänzend, mässig grob und dicht punktiert; Schildchen stärker punktiert, weniger glänzend; Flügelschuppen, Parapterum und Praesternen sowie obere Ecke des Mesonotums, wie die Cenchri, und ein Punkt hinter denselben weiss; Hüften schwarz; Trochanteren weiss; Schenkel schwarz, das äussere drittel der vorderen und mittleren weiss; Tibien weiss, die Spitze der hintersten schwarz; Tarsen gelblich; Sporne der Hintertibien nur etwa so lang wie ¼ des Metatarsus; Klauen gespalten; Flügel schmal, gelblich, Radialzellen und deren nächste Umgebung braun verdunkelt, Costa gelblich, Geäder und Stigma sonst braun. Abdomen schwarz, recht fein skulptiert, wenig grau behaart, etwa wie bei *togatus Panz.* und *viennensis Schr.* geformt, erste Tergite beinahe ganz gelblichweiss, nur seitlich vorne leicht geschwärzt, Tergite 4 und 5 hinten breit weiss gerandet, 6 seitlich und 7—9 in der Mitte weiss gefleckt, Ventralsegment 4 hinten, 5 ganz und 6 vorne weiss; Sägescheide schwarz, sehr wenig hervorragend, gleichmässig breit, von der Seite

gesehen am Ende zugerundet. L. = 9 mm. Flügelspannung = 16 mm.

1 ♀ Birmandreis 4. IV.

Bildet zusammen mit *A. viennensis Schr.* und *A. togatus Panz.* eine, durch die verdunkelte Radialzelle, gut gekennzeichnete Gruppe. Von den erwähnten Arten leicht durch die färberischen Merkmale zu unterscheiden. Ausserdem ist u. a. der Scheitel gefurcht. Diese Art trägt ihren Namen dem verdienten Kenner der Tenthredinoiden Dr. med. E. Enslin zu Ehren.

Hoplocampini.

Eriocampoides limacina Retz. 1 ♂ Oued Ouchaia 30. VI.

Hylotominae.

Hylotomini.

Hylotoma pyrenaica André. 1 ♂ Birmandreis 31. VI, 1 ♀ Oued Ouchaia 30. V.

Schizocerini.

Schizocera (Aprosthema) hyalinipennis ♂ *n. sp.* Kopf schwarz, nur die Spitze der Palpen braun, hinter den Augen mässig verengt, schwach und spärlich punktiert, stark glänzend, abstehend schwarzgrau behaart; Scheitel etwa 2½ mal so breit als lang, in der Mitte recht tief gefurcht, vorne scharf begrenzt; Stirnfeld deutlich; Clipeus abgestutzt; Antennen etwa so lang wie der Thorax, wenig länger als der Kopf breit. Thorax schwarz, schwach und spärlich punktiert, stark glänzend; Mittelnaht des Mesonotummittellappens nur vorne schwach vertieft; Schildchen flach, vorne leicht abgerundet, äusserst wenig punktiert, stark glänzend, hinten halbkreisförmig, etwas gröber und dichter punktiert; Flügel hyalin, Geäder braun, Costa gelblich, Stigma gelblich mit brauner Spitze; Humeralzelle der Vorderflügel gestielt, Hu-

merus kaum wahrnehmbar angedeutet; Hinterflügel mit 2 geschlossenen Mittelzellen, Humeralfeld nicht vorhanden (Humerus beiderseits fehlend); Hüften, Trochanteren und Schenkel schwarz, nur die äusserste Spitze der Schenkel schmal gelblich; Tibien und Tarsen gelb. Hinterleib schwarz, mässig fein skulptiert; Genitalien braun; Genitalklappe abgerundet. L. = 5 mm. Flügelspannung 10 mm.

1 ♂ Oran, Noiseux 23. IV.

S. hyalinipennis n. sp. könnte wegen ihrer Kleinheit das noch unbekannte ♂ von *S. parvula Kon.* sein, jedoch sind bei dieser Art mehr oder weniger verdunkelte Flügel und wenigstens hellere Flügelschuppen zu erwarten. Auch bei *S. scutellaris Panz.* und *S. brevicornis Fall.* sind die Flügel teilweise verdunkelt. Bei *S. albipennis Kon.*, die hyaline Flügel hat, ist der Hinterleib grösserenteils gelb.

S. furcata Vill. 1 ♀ Mazafran 1. VI.

Ich habe beide obige Arten zu der Gattung *Schizocera* gestellt denn mir scheinen die Bedenken Cameron's gegen das Aufrechterhalten der beiden Genera *Schizocera Lep.* und *Aprosthema Kon.* sehr berechtigt zu sein. Manchmal zeigen sogar einzelne Individuen an den verschiedenen Flügeln verschieden gebaute Humeraladern und beinahe immer ist bei *Aprosthema* eine mehr oder weniger deutliche Andeutung des basalen Humerusastes vorhanden.

Cimbicinae.

Abiini.

Amasis andrei Kon. 1 ♂, 2 ♀♀ Sa Cruz an Erodium malachoides 9. IV gesammelt. Nur das ♂ war bisher bekannt. Das ♀ ist schon durch die von Konow [5] gegebenen Merkmale leicht zu erkennen und Konow's [6] Bestimmungstabelle führt ohne Schwierigkeit zu *A. andrei Kon.* Eine besondere Beschreibung ist darum nicht nötig. Der Kopf ist beim ♀ hinter den Augen kaum verengt und etwa die Hälfte der Hinterschenkel gelb (wie dies übrigens bei den mir vorliegenden Männchen der Fall ist).

CEPHIDAE.

Macrocephini.

Macrocephus xanthostomus Ev. 1 ♂ Kouba 25. III, 1 ♂ Ain Jekan 7. V.

M. bequaerti ♀ *n. sp.* Kopf schwarz, hinter den Augen ein wenig schmäler als vorne quer über dieselben, ziemlich dicht und mässig grob punktiert, deutlich glänzend, braun behaart; Scheitel sehr undeutlich begrenzt; Stirnfeld wenig scharf; Supraantennalpunkt deutlich vertieft, nach unten seicht furchenartig fortgesetzt; Clipeus abgestutzt, seitlich einen vertieften Punkt tragend; gelb sind am Kopfe: je ein Fleck an dem oberen inneren und inneren unteren Augenrande, das mittlere Untergesicht etwa bis Antennenhöhe und die Basis der Mandibeln; Antennen schwarz, 27—28-gliedrig, ein wenig länger als Kopf, Thorax und erstes Abdominalsegment zusammen, Glied 3 deutlich länger (jedoch nur etwa 1 ¼ mal) als 4, Glied 3—5 komprimiert, die folgenden bis zur Spitze fast gleich dick. T h o r a x schwarz, dicht und mässig grob punktiert, wenig glänzend, unten fast matt; Pronotum ein wenig länger als breit, hinten und unten gelb gerandet; Flügelschuppen, Propleuren, obere Ecke der Mesopleuren und das Schildchen teilweise weiss; bei der Cotype ist am Pronotum nur der Hinterrand gelb; Hüften und Trochanteren schwarz, die Hinterhüften seitlich weiss gefleckt; Schenkel schwarz, die Knie breit rötlichgelb wie alle Tibien und Tarsen; Hintertibien mit einem Supraapicalsporn; Flügel schwach gelblich, am Ende leicht verdunkelt; der erste rücklaufende Nerv interstitial, der zweite mündet in die dritte Cubitalzelle; Hinterflügel mit 2 geschlossenen Mittelzellen. A b d o m e n mehr als zwei mal so lang als Kopf + Thorax, mässig fein sculptiert und behaart, wenig glänzend; erstes Segment ganz schwarz mit grosser Blösse; Segment 2 vorne, seitlich und hinten undeutlich schwarz gezeichnet, gelbrot wie die Segmente 3—7 die seitlich mit 3 undeutlichen braunen Punkten gezeichnet sind; Segmente 8—9, wie die Sägescheide, schwarz, die 8 Tergite

in der Mitte und seitlich vorne gelb gefleckt wie die Mitte der 9 Tergite; Ventralplatte 6 in der Mitte schwarz; bei der Cotype sind alle Ventralplatten in der Mitte geschwärzt; Sägescheide, von oben gesehen, gegen das Ende allmählich zugespitzt, etwa so weit wie die letzte Tergite hervorragend, von der Seite gesehen gerundet verschmälert, spärlich kurz behaart. L. = 13.5—16 mm. Flügelspannung 18—25 mm.

1 ♀ (Type) Birmandreis 31. V, 1 ♀ (Cotype) Cap Falcon 3. V.

Glied 3 der Antennen ist zwar nur etwa 1 $^1/_4$ mal so lang als 4, nicht etwa 1 $^1/_3$ mal wie dies bei *Macrocephus* gewöhnlich der Fall ist, die Antennen verweisen aber sonst diese Art ohne Zweifel zu den *Macrocephini*, wo sie in kein anderes Genus eingereiht werden kann.

M. nigritus ♂ *n. sp.* Kopf schwarz, weisslich-gelb gefärbt sind: die Mandibelnbasis, der untere innere Orbitalrand, ein nach unten gespaltener Clipeusfleck sowie ein kleiner Fleck an der oberen inneren Augenecke; Palpen bräunlich; Kopf ziemlich dicht und mässig fein punktiert, glänzend, hinter den Augen gerundet verschmälert, hinten gerandet; Scheitelfeld kaum angedeutet; Stirnfeld und Supraantennalgrube deutlich; Kopf zwischen den Antennen gewölbt, ohne Grube; Antennen schwarz, 27-gliedrig, wenig länger als Kopf, Thorax und erstes Hinterleibssegment zusammen, Glied 1 etwa dreimal so lang als 2, Glied 3 wenig länger als 4, 3—5 leicht komprimiert, die folgenden bis zur Spitze etwa gleichbreit, die vorletzten etwa so breit wie lang. Thorax schwarz, nur Praesternen der Mesopleuren gelb, ziemlich dicht und mässig grob punktiert, glänzend; Pronotum etwa so lang wie breit, hinten mässig eingeschnitten; Schildchen flach, stärker aber mehr abstehend punktiert als der übrige Rücken, stärker glänzend, hinten unpunktiert; Hüften und Trochanteren schwarz; Vorderknie vorne gelb, die Schenkel sonst schwarz; Tibien und Basis der Tarsen gelb, die letzteren gegen die Spitze mehr oder weniger dunkel; Hintertibien mit einem Supraapicalsporn; Flügel leicht grau getrübt, der Aussenrand kaum merkbar dunkler, Costa gelblich, Stigma und Geäder sonst dunkelbraun. Abdomen

schwarz, wenigstens 2 mal so lang als Kopf + Thorax, mit grosser gelblicher Blösse am ersten Hinterleibssegmente, ohne besondere Beborstung der letzten Hinterleibssegmente; Genitalklappe gerundet; Haltezange schwarz. L. = 13 mm. Flügelspannung 18 mm.

1 ♂ Bonzarea 6. VI.

Cephini.

Astatus flavicornis Lucas. 1 ♀ Oran, Noiseux 23. IV.

Trachelus tabidus Fabr. 2 ♂♂ Sido Daho 8. V, 5 ♀♀ Mascara 8—10. V, 1 ♀ Ain Jekan, Mascara 7. V, 1 ♂ Quarsenis 17. V.

Angeführte Litteratur.

1. Konow. Neue paläarktische Chalastogastra. Zeitschr. f. syst. Hymenopt. u. Dipt. 1904, S. 267.
2. Enslin. Systematische Bearbeitung der paläarktischen Arten des Tenthrediniden-Genus Macrophya Dahlb. Deutsch. Ent. Zeitschr. 1910, S. 482.
3. Enslin. Systematische Bearbeitung ...... Dolerus Jur. Ibid. 1909, S. 487 ff.
4. Konow. Analytische Übersicht der europäischen Arten der Tenthrediniden-Gattung Schizocera Latr. Wien. Ent Zeit. 1892, S. 11.
5. Konow. Über die Tenthredinidengattung Amasis Leach. Ibid. 1898, S. 190.
6. Konow. Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Chalastogastra Zeitschr. f. syst. Hymenopt. u. Dipt. 1907, S. 86 und 177.

Öfversigt af Finska Vetenskaps Societetens Förhandlingar.
Bd LX. 1917—1918. Afd. A. N:o 14.

Mitteilungen über südamerikanische Dipteren.

Von

RICHARD FREY.

(Mit 1 Tafel).

Der vorliegende Aufsatz ist während des Bestimmens und Ordnens der exotischen Dipteren-Sammlungen des hiesigen Zoologischen Museums entstanden. Es ergab sich dabei, dass in diesen Sammlungen mehrere interessante und auch einige, wie es scheint, bisher nicht bekannte Arten vorhanden waren.

Dieser Beitrag behandelt südamerikanische Arten aus der riesengrossen Familie *Muscaridae* und das hauptsächliche Material rührt von den grossen Insekten-Sammlungen her, welche in den Jahren 1839—1840 und 1850—1851 von dem verstorbenen Professor der Zoologie an der Universität in Helsingfors Reginald Ferdinand Sahlberg in verschiedenen Teilen Süd-Amerikas zusammengebracht wurden.

Ein kleiner Teil fand sich in einigen Insektensendungen, die unsere Landsleute (Herr Chr. Stenroth u. a.) in der finländischen Kolonie Misiones in Argentina nach dem Heimatlande gesandt haben.

Fam. MUSCARIDAE.

Subfam. *Lauxaniinae.*

Physogenia Macq. (1847).

Physogenia vittata Macq.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 3 Exx.; Santa Rita, August 1850, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Physogenia ferruginea Schin.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Steganolauxania nov. gen.

Eine Gattung, die zwischen *Physogenia* Macq. und *Lauxania* s. str. steht. Mit der letzterwähnten teilt sie den ganzen Habitus, die langen, vorgestreckten Fühler mit linearem drittem Gliede, die Kopfform und den nur sanft konvexen Clypeus. Mit *Physogenia* hat sie die Ausbildung der beiden Frontorbitalborsten gemeinsam; diese sind nämlich wie bei dieser ungleich stark, die obere, stärkere steht im Stirndrittel und ist nach aufwärts gebogen, die untere ist schwächer, fast über den Fühlern stehend und einwärts gerichtet. [1])

---

[1]) Man kann sich leicht in bezug auf die Richtung der Stirnborsten täuschen, besonders wenn wenig Material einer Art zu Gebote steht. Diese Borsten können nähmlich bei der Präparation leicht aus ihrer natürlichen Lage gerückt werden. Aus diesem Gründe bin ich jetzt nicht ganz sicher, ob bei der von mir neulich aus Ceylon beschriebenen und mit einer gewissen Reservation zur Gattung *Paecilohetaerus* Hend. geführten Art *P. vittatus* Frey (Öfversigt af Finska Vet.-Soc. Förh. LIX, n:o 20 s. 22, 1917) die vorderen Frontorbitalborsten im Leben wirklich in der beschriebenen Weise gerichtet sind oder ob diese Lage durch Preparation hervorgerufen ist. Durch den auffallend kurzen, kaum länger als breiten, wie aufgeblasenen Thorax, das grosse, ganz flache Scutellum und den wenigstens beim ♀, kurzen, konisch zugespitzten Hinterleib entfernt sich diese Art auch von dem gewöhnlichen *Sapromyza*-typus. Bis man weiteres Material dieser niedlichen Art erhält, muss wohl die Frage über ihre systematische Stellung offen bleiben. — Die Thorax-Beborstung von *P. vittatus* ist l. c. unrichtig angegeben. Es soll heissen: 3 Dorsocentrale 1 Intraalare, 3 Supraalare, 2 Notopleurale, 1 Humerale, 1 Prothoracale, 1 Mesopleurale und 2 Sternopleurale.

Von diesen, beiden Gattungen, wie auch von *Pachycerina* Macq. und *Triconopsis* Hend., unterscheidet sich *Steganolauxania* durch die kurzen und breiten, nahe der Wurzel *Stegana*-artig nach unten umgebogenen Flügel und durch die schon nahe der Basis stark nach vorn gechwungene, ganz nahe an der Costa verlaufende zweite Längsader. Die Submarginalzelle wird hierdurch ausserordentlich verjüngt; zweite und dritte Längsader an der Basis zunächst stark divergierend, in der Nähe der Flügelspitze wieder einander mehr parallel. Einen ähnlichen Bau der Flügel und der Flügeladerung hat die neulich von de Meijere aus Java beschriebene, eigenthümliche *Lauxaniinen*-Gattung *Steganopsis* Meij. (Tijdschr. v. Entom. 53, 145, 1910). Diese unterscheidet sich aber von *Steganolauxania* durch das ganz anders ausgebildete, nur wenig und gleichmässig gewölbte, gerunzelte Untergesicht mit sehr breiten Backen, durch die äusserst breiten Periorbiten und die längsovalen Augen.

Die Stirn ist bei *Steganolauxania* etwa so breit wie ein Auge, parallelseitig; die Periorbiten recht breit. Ocellare schwach, aber deutlich vorhanden, genähert; Postvertikale etwas stärker entwickelt, auf der recht scharfen Scheitelkante gelegen. Untere Augenränder divergierend, Untergesicht daher nach unten etwas breiter werdend. Clypeus in der Mitte mit schwacher, aber ziemlich spitzer Beule. Prälabrum deutlich vortretend. Wangen sehr schmal, Backen ebenfalls schwach ausgebildet. Hinterkopf oben stark ausgehöhlt, unter konvex. Augen gross, rundlich. Fühler lang vorgestreckt; erstes und zweites Glied gleichlang, erstes unten mit langer, abstehender Borste, zweites oben und nach unten mit langen Borsten; drittes Glied linear, etwa sechsmal so lang als breit, mit basaler, weisslicher, beiderseits lang gefiederter Arista.

Thorax etwas länger als breit, 2 Dorsocentrale, Acrostikalbörstchen vierreihig, wahrscheinlich 2 Sternopleurale. Scutellum beinahe so lang wie die Hälfte des Thoraxrückens, abgeplattet, nackt, mit 4 Borsten, die beiden apikalen divergierend.

Beine normal, Vorder- und Mittelschienen mit Präapikal-

börstchen. Vorderschenkel posterodorsal und posteroventral beborstet.

Flügel wie schon beschrieben. Queradern ziemlich genähert; die vordere Querader steht jenseits der Mitte der Diskoidalzelle.

Type: *Lauxania latipennis* Coq. (The Canad. Ent., Vol. 30, 279, 1898).

Heimat: Nord- und Süd-Amerika.

Steganolauxania latipennis Coq.

Brasilien: Petropolis, März 1840, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Lauxania Latr. (1804).

Die hier erwähnten südamerikanischen Arten können in folgender Weise unterschieden werden:

1^1 Thorax ± dunkel metallisch glänzend, schwarz oder rötlich braun. Fühler rotgelb, drittes Glied etwa dreimal länger als breit. Arista gekämmt.

2^1 Flügel gelblich, an der Basis mit lichtbraunem Fleck. Alle Schenkel und Tibien schwarzbraun, Vordertarsen braun, Mittel- und Hintertarsen weisslich. Thoraxrücken und Scutellum ± rötlich braun, jedoch mit deutlichem Glanze; zwei Dorsocentrale, Akrostichalbörstchen etwa achtzeilig. Hinterleib in gewisser Richtung weissgrau schimmernd. Körperlänge 5—5.5 mm. **holosericea** Fabr. (?)

2_1 Flügel gelblich, ungefleckt. Beine schwarzbraun, alle Tarsen an der Basis gelblich weiss. Thoraxrücken und Scutellum metallisch schwarzblau bis rötlich; zwei Dorsocentrale, Akrostichalbörstchen sechzeilig. Körperlänge 4 mm. **flavipennis** Fabr.

1_1 Thorax lehmgelb oder ochergelb.

2^2 Flügel mit braunen Flecken oder Binden.

3^1 Thorax mit braunen Längsstriemen.

4^1 Thoraxrücken mit vier, Thoraxseiten mit zwei braunen Striemen. Hinterleib mit drei Reihen brauner Punkte. Flügelvorderrand breit, die Queradern und einige Flecke zwischen der dritten und vierten Längsader braun. Clypeus

mit braunem Mittelpunkt. Beine blassgelb, hintere Schienen an der Basis braun geringelt. Arista kurz gefiedert. Drei Dorsocentrale, Akrostichalbörstchen sechszeilig. Körperlänge 3.75 mm. *octovittata* Will.

4_1 Thoraxrücken mit zwei, Thoraxseiten mit zwei braunen Längsstriemen. Hinterleib gelb, an den zwei letzten Segmenten mit brauner Mittellinie. Flügelvorderrand und die apikale Flügelhälfte braun, die letztere mit hellen Flecken; die fünfte Längsader braun umsäumt. Clypeus ohne Mittelfleck. Beine gelb, Vorderschienen und Tarsen ganz, alle Schenkel und die Mittel- und Hinterschienen an der Spitze braun. Arista gekämmt. Zwei Dorsocentrale, etwa achtzeilige Akrostichalbörstchen. Körperlänge 6 mm.
geminata Fabr.

3_1 Thorax ungestriemt.

4^2 Körper einfarbig rotgelb. Flügelvorderrand und -spitze braun, die Queradern breit braun umsäumt. Beine gelb, Hintertarsen ganz, die vorderen gegen die Spitze braun. Arista gekämmt. Drei (?) Dorsocentrale, Akrostichalbörstchen sechszeilig (?). Körperlänge 5 mm. *rubescens* Macq.

4_2 Hinterleib rötlich, gegen die Spitze verdunkelt, drittes und viertes Segment ausserdem mit schwarzen Flecken. Flügelvorderrand und -spitze, eine Querbinde vom Flügelvorderrande bis zum Hinterrande über der hinteren Querader, eine zweite, hinten abgekürzte Binde über der gewöhnlichen Querader, sowie ein Fleck neben der Basis des Flügelhinterrandes braun. Beine einfarbig blassgelb. Zwei Dorsocentrale, Akrostichalbörstchen vierzeilig (?). Körperlänge 3 mm. *leptoptera* n. sp.

2_2 Flügel ohne Zeichnungen.

3^2 Thoraxrücken mit sechs, Thoraxseiten jederseits mit drei braunen Längsstriemen. Stirn mit zwei braunen Längsstriemen; Clypeus mit brauner Mittellinie. Hinterleib schwarz gezeichnet. Beine gelb, die Vorder- und Mittelschenkel grösstenteils, die Hinterschenkel sowie alle Schienen an der Spitze braun. Arista pubescent. Zwei Dorsocentrale, Akrostichalbörstchen sechszeilig (?). Körperlänge 3.5 mm.
duodecimvittata n. sp.

3_2 Thorax ungestriemt.

4^3 Scutellum an der Spitze mit zwei kleinen, schwarzen Flecken (an diesen stehen die beiden apikalen Scutellare). Einfarbig blassgelb. Arista kurz pubescent. Drei Dorsocentrale. Akrostichalbörstchen etwa sechszeilig. Körperlänge 3.75 mm. *grata* Wied.

4_3 Scutellum einfarbig gelb.

5^1 Palpen schwarz. Körper rostgelb, Thoraxrücken und Stirn jedoch mit deutlichem Glanze. Tarsenendglieder ± verdunkelt. Flügel recht intensiv rostgelb tingiert. Arista beinahe nackt. Beborstung lang und stark: drei Dorsocentrale, Akrostichalbörstchen sechszeilig, eine Praescutellare, zwei Intraalare, zwei Sternopleurale. Körperlänge 5 mm. *chilensis* Schin.

5_1 Palpen gelb. Körper einfarbig matt bräunlich gelb, Beine und Fühler blasser. Flügel schwach grau-gelblich. Arista beinahe kurz gefiedert. Beborstung kurz: zwei Dorsocentrale, Akrostichalbörstchen etwa sechszeilig, nur eine Sternopleurale. Körperlänge 2.75 mm. *ferdinandi* n. sp.

Lauxania (Caliope) holosericea Fabr. (?).

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Lauxania (Caliope) flavipennis Fabr.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 5 Exx. (F. Sahlberg).

Lauxania (Minettia) octovittata Will.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 3 Exx. (F. Sahlberg).

Lauxania (Sapromyza) geminata Fabr.

Brasilien: Santa Rita in der Provinz Rio Janeiro, August 1850, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Lauxania (Sapromyza) rubescens Macq.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Lauxania (Sapromyza) leptoptera n. sp. Flügel Fig. 1. Gleicht dem Äusseren nach einer *Palloptera*.

♂. Der ganze Körper rötlich gelb. Kopf blassgelb; Stirn in der Mitte schwach glänzend, etwa 1 ½-mal so breit wie ein Auge, mit kleinem, schwarzem Ocellarfleck. Ocellare recht stark, genähert. Die zwei Frontorbitale stark, aufwärts gebogen. Augen ziemlich klein, rundlich. Mundrand schwach vortretend. Die beiden basalen Fühlerglieder schwarzbraun, kurz, das dritte Glied leider abgebrochen. Palpen gelb.

Thoraxrücken rötlich gelb, glänzend, mit zwei schmalen, dunkleren Striemen. Thoraxbeborstung recht schwach, wie schon in der Tabelle angegeben, hinzuzufügen ist, dass nur eine Sternopleurale vorhanden ist. Schildchen rotgelb, glänzend, ziemlich klein, schwach gewölbt, mit vier Randborsten, die beiden apikalen konvergierend.

Hinterleib rötlich, glänzend, schwarzhaarig, gegen die Spitze etwas verdunkelt. Am dritten Segment sieht man jederseits einen grösseren, äusseren und einen kleinen, inneren, schwarzglänzenden Makel und am vierten Segment zwei undeutlicheren Seiten- und einen Mittelfleck. Hypopygium klein, gelbrot.

Beine einfarbig blassgelb. Alle Schienen mit deutlicher Präapikalborste. Vorderschenkel posterodorsal und posteroventral mit schwachen Borstenreihen.

Flügel ungewöhnlich schmal, mit den schon beschriebenen Zeichnungen. Die Mittelbinde erweitert sich fleckenartig am Flügelhinterrand. Die Queradern einander ziemlich genähert. Schwinger weisslich. Die dritte und vierte Längsader gegen die Spitze stark divergierend. Die hintere Querader fast doppelt so lang wie der letzte Abschnitt der fünften Längsader.

Körperlänge circa 3 mm.
Flügellänge circa 3 mm.
Breite der Flügel circa 1.1 mm.

Diese hübsch gezeichnete Art erinnert betreffs der Flügelzeichnung und Hinterleibsfarbe wohl am meisten an *L. ame-*

ricana Wied. Nach der Beschreibung Wiedermanns zu urteilen, ist diese letztere Art jedoch merklich grösser, ohne Striemen am Thorax und Flecken am Abdomen und entbehrt auch dem bei *L. leptoptera* vorhandenen, isolierten Fleck nahe der Basis des Flügelhinterrandes.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Type N:o 4501 in Mus. Zool. Helsingfors.

Lauxania (Sapromyza) duodecimvittata n. sp.

Eine durch den mit zwölf scharfen, fast gleichstarken braunen Striemen gezeichneten Thorax und die ungefleckten Flügel sehr leicht kenntliche Art, die ich mit keiner bisher beschriebenen amerikanischen *Lauxania* identifizieren kann.

♀. Grundfarbe des Körpers ziemlich matt lehmgelb. Stirn etwa so breit wie ein Auge. Augen ziemlich gross, etwas qvadratisch. Untergesicht am Mundrande jederseits mit einem braunen Fleck, ausser der in der Tabelle schon erwähnten braunen Mittelstrieme. Fühler kurz an der Basis schwarzbraun; das dritte Glied bräunlich, rektangulär, kaum 2 ½-mal so lang wie breit. Arista deutlich pubescent. Maxillarpalpen schwarz.

Sternopleuren mit, wie es scheint, nur einer Borste. Scutellum gelb, jederseits mit einem recht grossen, schwarzbraunen Makel. 4 Scutellare, die basalen konvergierend, die apikalen divergierend.

Hinterleib gelb, an allen Segmenten mit bandförmigen, braunen Seitenflecken und kleineren, quadratischen bis mehr triangulären Mittelflecken.

Flügel schwach gelblich tingiert. Dritte und vierte Längsader parallel. Queradern nicht besonders genähert. Hintere Querader nur wenig länger als der letzte Abschnitt der fünften Längsader. Schwinger gelb.

Körperlänge circa 3.5 mm.
Flügellänge circa 3.4 mm.
Breite der Flügel circa 1.5 mm.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Type N:o 4502 in Mus. Zool. Helsingfors.

Lauxania (Sapromyza) grata Wied.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Lauxania (Sapromyza) chilensis Schin.

Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840, 3 Exx. (F. Sahlberg).

Lauxania (Sapromyza) ferdinandi n. sp.

Zu dem in der Tabelle erwähnten, sei noch hinzugefügt:

♂. Thorax und Kopf matt bräunlich gelb, mit schwacher graulicher Bestäubung. Der auffallend kurze Hinterleib mehr lehmgelb und unbedeutend glänzend.

Stirn einfarbig gelblich braungrau, fast quadratisch, schmäler als ein Auge. Untergesicht etwas lichter, grau bestäubt; Mundrand nicht vortretend. Augen recht gross, rundlich. Fühler blass graugelb, das dritte Glied kurz rektangulär, kaum etwa zweimal so lang als breit. Arista lang pubescent.

Die beiden basalen Scutellare konvergent, die apikalen wahrscheinlich divergent.

Hinterleib kurz und breit, nicht länger als der Thorax. Die mittleren Sternite am Rande mit feinen, aber deutlichen, schwarzen Börstchen. Hypopygium sehr klein, ohne hervortretende Teile.

Alle Schienen mit langer Präapikale. Vorderschenkel posteroventral mit recht langen, posterodorsal mit kürzeren schwarzen Borsten. Mittel- und Hintertarsen vielleicht distal etwas verdunkelt.

Die Flügellängsadern ziemlich steil. Die dritte und vierte Längsader vollkommen parallel. Die hintere Querader beinahe 1 ½-mal länger als der letzte Abschnitt der fünften Längsader. Schwinger rotgelb.

Körperlänge circa 2.75 mm.
Flügellänge circa 2.5 mm.
Breite der Flügel circa 1 mm.

Unter den am nächsten ins Betracht kommenden, ganz gelben amerikanischen *Lauxania*-Arten, scheint *L. (Sapromyza) sordida* Wied. grösser und deutlich glänzend zu sein, mit weisslichen Angenrändern. *S. plantaris* Thoms. ist ebenfalls bedeutend grösser mit ganz schwarzen, hinteren Tarsen; *S. bispina* Loew (? = *connexa* Say) und *S. tenuispina* Loew haben wahrscheinlich andere Beborstung und vortretende Genitallamellen beim ♂; *L. (Minettia) fumipennis* Mel. ist viel grösser und hat braun getrübte Flügel und wahrscheinlich eine andere Schildchen-Beborstung (von *Minettia*-Typus). *S. pallens* Blanch. ist auch eine andere, grössere, mehr glänzende Art.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).
Type N:o 4503 in Mus. Zool. Helsingfors.

Pseudogriphoneura Hend. (1907).

Pseudogriphoneura elegantula n. sp.

♀. Kopf blassgelb. Die schmalen, vorn etwas konvergierenden Periorbiten grau bestäubt und schmal schwarzbraun umrandet. Um die Ocellen und an der unteren Augenecke ein schwarzbrauner Fleck. Stirn vorne lotrecht abfallend, keinen Stirnwinkel bildend. Die rotbraunen Augen unten spitz ausgezogen und am Hinterrande stark ausgeschweift. (Die Frontorbitale sind leider zerstört). Fühler mittellang, blassgelb; das dritte Glied 2 ½-mal so lang wie breit; Arista bräunlich, beiderseits lang gefiedert. Maxillarpalpen schwarz.

Thoraxrücken matt rotgelb mit drei breiten, dunkler aschbraun gefärbten Längsstriemen. Schultern und Thoraxseiten blassgelb, letztere mit einer vor der Flügelbasis bis zu den Mittelhüften laufenden, schwarzbraunen Querbinde. Zwei Dorsocentrale, eine Praescutellare, Akrostichalbörstchen etwa

sechszeilig, drei Supraalare, zwei Notopleurale, eine Humerale, eine Prothoracale, eine Mesopleurale, eine Sternopleurale. — Scutellum gross, abgeplattet, an der Basis rotgelb, am Aussenrande von eigentümlicher aschblauer Farbe, mit zwei konvergierenden, basalen und zwei parallelen, apikalen Randborsten. Hinterrücken jederseits mit einem schwarzbraunen Fleck.

Hinterleib rotgelb, an dem zweiten bis fünften Segment mit grossen, doppelfarbigen Seitenflecken; diese sind nämlich jederseits an jedem Segmente vorn weiss, hinten rein schwarz. Das fünfte Segment in der Mitte und das sechste Segment gänzlich weiss. Die Hinterränder der Tergite mit kurzen, schwarzen Börstchen.

Beine einfarbig blassgelb. Die beiden Borstenreihen an der Hinterseite der Vorderschenkel stark.

Flügel schwach blassgelb tingiert. Die hintere Querader unbedeutend länger als der letzte Abschnitt der fünften Längsader. Schwinger weissgelb.

Körperlänge circa 4 mm.
Flügellänge circa 4 mm.
Breite der Flügel circa 1.8 mm.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).
Type N:o 4504 in Mus. Zool. Helsingfors.

Ritaemyia nov. gen.

Von dem allgemeinen Aussehen einer *Sapromyza*, die Stirnform am nächsten wie bei *Pseudogriphoneura* Hend., von diesen wie von allen verwandten Gattungen aber sogleich durch die beiden ganz ausserordentlich stark genäherten Flügelqueradern unterschieden.

Augen ziemlich gross, oval, unten jedoch nicht zugespitzt oder am Hinterrande ausgeschweift. Kopf etwa zweimal so hoch wie lang, wenigstens so breit wie der Thorax. Stirn schmal, schmäler als ein Auge, parallelseitig, beinahe zweimal

so hoch wie breit; die Stirn überragt im Profil kaum merkbar die Augen, geht vielmehr allmählig in die Ebene des Clypeus über. Periorbiten schmal, den Augen genähert. Die beiden Frontorbitale stark, aufwärts gerichtet, die untere steht in gleicher Distanz von der oberen wie von der Fühlerbasis. Ocellare ziemlich scwach, hinter der ersten Ocelle stehend, genähert. Postvertikale recht stark, konvergierend, in einfacher Ocellendistanz hinter den Punktaugen inseriert. Die Vertikalborsten normal. Stirn übrigens ohne auffallende Behaarung.

Die Stirnspaltenäste verlaufen mit den Angenrändern parallel, nach unten divergierend und lassen bloss schmale Wangen frei. Clypeus flach, im Profile gerade, in der Mitte seicht kielförmig gewölbt. Prälabrum nur wenig sichtbar. Mundrand nicht vortretend. Hinterkopf oben für den Thorax ausgehöhlt.

Fühler kurz, in der Kopfmitte inseriert, die beiden ersten Glieder sehr kurz, das dritte Glied eiförmig mit abgerundeter Spitze, etwa 2 $^{1}/_{2}$-mal so lang wie breit. Arista pubescent. Maxillarpalpen normal.

Thorax schwach gewölbt, wenig länger als breit. Beborstung (beim Typus leider etwas beschädigt, so dass dieses nicht ganz sicher angegeben werden kann): eine Präescutellare, zwei Dorsocentrale, drei Supraalare, zwei Notopleurale, eine Humerale, eine Prothoracale, eine Mesopleurale, zwei Dorsocentrale. Scutellum klein, schwach gewölbt, mit vier Randborsten.

Hinterleib wie bei *Sapromyza*. Hypopygium klein, am Bauche eingebogen.

Beine mittellang. Alle Schienen mit deutlicher Präapikalborste. Vorderschenkel auf der Hinterseite mit zwei Borstenreihen. Mittelschienen ventral mit einem langen Enddorn.

Die Flügelcosta reicht bis zur der vierten Längsader. Die dritte und vierte Längsader sind annähernd parallel, gegen die Spitze unbedeutend konvergierend. Die gewöhnliche Querader ist stark gegen die Flügelmitte hinaufgerückt, so dass sie weit jenseits der Mündung der ersten Längsader

und ganz vor der Spitze der Diskoidalzelle steht. Die gewöhnliche Querader wird hierdurch auch der hinteren Querader ausserordentlich stark genähert, sodass diese beiden Queradern in der Flügelmitte fast eine gemeinsame Zickzacklinie darstellen. Die hintere Querader fast doppelt länger als der letzte Abschnitt der fünften Längsader.

Type: *Ritaemyia approximatonervis* n. sp.

Heimat: Süd-Amerika.

Ritaemyia approximatonervis n. sp. Flügel Fig. 2.

♂. Dunkel rostgelb, kaum glänzend, Fühler, Scutellum und Beine einfarbig blassgelb. Stirn lehmgelblich, Clypeus weiss schimmernd. Maxillarpalpen gelb. Hinterleib apikalwärts ein wenig dunkler, braungelb, schwarz haarig; die Hinterränder der Segmente mit feinen Börstchen.

Flügel glashell, die Flügelbasis mit Ausnahme von dessen Hinterteil, der ganze Flügelvorderand (die Vorderrand- und Randzellen einschliessend) und in unmittelbarer Fortsetzung die Flügelspitze bis zur Mitte der ersten Hinterrandzelle intensiv braun gefärbt. Über die beiden Queradern geht ferner eine intensiv braune, schmale Querbinde durch die Mitte der Flügel, unmittelbar hinter der Costalbinde beginnend und bis zum Flügelhinterrand laufend. Schwinger blassgelb.

Körperlänge circa 3.75 mm.
Flügellänge circa 3.5 mm.
Breite der Flügel circa 1.25 mm.

Brasilien: Santa Rita in der Provinz Rio Janeiro, August 1850, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Type N:o 4505 in Mus. Zool. Helsingfors.

Camptoprosopella Hend. (1907).

Camptoprosopella vulgaris Fitch.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Subfam. *N e r i i n a e.*

Telostylus Bigot (1859).

Telostylus vittatus Wied.

Brasilien, Boa Sorta, September 1850, 1 Ex. (F. S a h l-b e r g).

Nerius Fabr. (1805).

Nerius ochraceus Schin.

Brasilien, Petropolis, März 1840, 1 Ex. (F. S a l h b e r g).

Die Beschreibung S c h i n e r's stimmt recht gut mit diesem Exemplar überein, nur sind die Thoraxseiten nicht ochergelb, sondern mit violettgrauer Bestäubung überzogen. Der Hinterleib ist ebenfalls dunkel violettgrau mit deutlicher, gelblicher Rückenlinie. Die mittleren Abdominaltergite sind am Hinterrande schmal weissgelb gerandet. Das Scutellum trägt zwei, parallele, recht kurze Randborsten.

Subfam. *D r o s o p h i l i n a e.*

Curtonotum Macq. (1844).

Curtonotum gibbum Fabr.

Brasilien: Rio Janeiro, Januari 1851, 1 Ex. (F. S a h l-b e r g).

Drosophila Fall. (1823).

Drosophila flavopilosa n. sp.

Eine einfarbig gelbe Art, die durch die intensiv gelbe Farbe der Beborstung und Behaarung des ganzen Körpers wohl ziemlich leicht wieder zuerkennen sein wird.

♀. Kopf und Thorax matt strohgelb, ohne Glanz. Stirn querrektangulär, auffallend stark lotrecht abfallend, etwa 1 ½-mal so breit wie ein Auge; die gelbe Stirnbeborstung

normal. Fühler klein, einfarbig strohgelb; das dritte Glied etwa zweimal so lang wie breit; Arista gelbbräunlich, oberseits mit etwa fünf, unten mit etwa drei langen Kammstrahlen. Eine längere, bräunlichgelbe Mundvibrisse. Maxillarpalpen gelb.

Thoraxrücken schwach braungräulich bestänbt Thoraxbeborstung gelb: zwei Dorsocentralborsten, eine Praescutellare? (zerstört), etwa sechszeilige Akrostichalbörstchen, zwei längere und zwei kürzere Sternopleurale. Scutellum mit zwei basalen, divergierenden und zwei apikalen, gekreutzten, gelben Randborsten.

Hinterleib heller strohgelb als der Thoraxrücken, ohne Bestäubung und mit schwachem Glanze, fein gelbhaarig.

Beine einfarbig blassgelb, braungelb haarig.

Flügel deutlich, gleichmässig gelblich tingiert. Die zweite, dritte und vierte Längsader alle drei annähernd parallel; die dritte fast genau an der Flügelspitze mündend. Die kleine Querader vor der Mitte der Diskoidalzelle. Abstand der beiden Queradern von einander wenigstens zweimal grösser als derjenige der hinteren Querader vom Flügelrande. Die hintere Querader beinahe so lang wie ihr Abstand vom Flügelrande. Schwinger gelb.

Körperlänge circa 2.75 mm.
Flügellänge circa 2.75 mm.
Breite der Flügel circa 1.1 mm.

Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Type N:o 4506 in Mus. Zool. Helsingfors.

Subfam. *Geomyzinae.*

Rhicnoëssa Loew (1862).

Rhicnoëssa albula Loew.

Brasilien: Rio de Janeiro, i. J. 1840, 1 ♀-Ex. (F. Sahlberg).

Das Exemplar stimmt mit der Beschreibung Loew's dieser bisher nur aus Nord-Amerika bekannten Art sehr gut überein, ebenso mit der von Melander in seinen Übersicht der amerikanischen *Rhicnoëssa*-Arten (A Synopsis of the Dipterous Groups Agromyzinae, Milichiinae, Ochthiphilinae and Geomyzinae, Journ. New-York Ent. Soc. XXI, 1913) gelieferten. Nur sind die Beine etwas heller gefärbt, die Schenkel fast einfarbig weissgelb, nur oben unbedeutend verdunkelt. Wahrscheinlich ist das Exemplar nicht völlig ausgefärbt.

Diese Gattung war meines Wissens bisher aus Süd-Amerika nicht bekannt.

Subfam. *Milichiinae.*

Siphonomyiella nov. gen.

Stirn parallelrandig, fast quadratisch oder vielleicht etwas höher als breit, unbedeutend breiter als ein Auge, ohne deutliches Stirndreieck, eben. Die drei Punktaugen liegen etwa in Ozellendistanz von der scharfen Scheitelkante in einem kleinen, gleichseitigen Dreieck. Stirn im Profil nicht vortretend.

Kopfbeborstung: Unmittelbar auf der oberen, scharfen Scheitelkante stehen jederseits eine seitlich gerichtete (divergierende) Vertikalborste und in der Mitte die beiden starken, ziemlich genäherten, gekreuzten Postvertikalen. Vor der Scheitelkante steht jederseits eine konvergierende, schwächere, innere Vertikalbalborste. Das starke, nach vorn gebogene und divergierende Ozellarborstenpaar steht zwischen den Punktaugen. Stirn übrigens unmittelbar an dem inneren Augenrande jederseits mit 3 nach aussen gebogenen, oberen und 2 nach innen gebogenen, unteren Frontorbitalborsten. Auf der Stirnmitte über den Fühlerwurzeln und vor den Ozellen je ein Paar äusserst kurzer, winziger Kreuzbörstchen.

Augen gross, rundlich, nackt. Das Untergesicht sehr kurz, deutlich etwas ausgehöhlt, der seitliche Mundrand wie-

der ein wenig vortretend. Lunula verdeckt. Stirnspaltenäste fast ganz bis nach unten ziehend. Der von ihnen eingeschlossene Raum am Untergesicht ungefähr quadratisch. Peristomalien mit kurzen Börstchen besetzt, das vorderste derselben bildet jederseits eine kleine Vibrisse. Kopf unten fast gerade abgestutzt; die Backen schmal, kaum $^1/_5$ der Augenhöhe. Hinterkopf flach und eben, unten nicht gepolstert.

Fühler merklich kürzer als das Untergesicht, verhältnismässig klein, nicht vorgestreckt, an der Augenmitte inseriert. Erstes Glied sehr kurz, zweites beinahe die Hälfte des dritten lang; drittes Glied kurz, quer-oval, deutlich etwas breiter als lang. Arista basal inseriert, deutlich zweigliedrig und dicht pubescent, jedoch durch diese Pubescenz nicht besonders dick erscheinend.

Clypeus nicht sichtbar. Rüssel chitinisiert, lang und dünn, circa dreimal so lang wie die Kopflänge; die Endhälfte knieartig zurückgebogen. Maxillarpalpen verlängert, kaum kürzer als die Kopflänge, schmal, linear, gegen die Spitze schwach verdickt, unten und an der Spitze deutlich, schwarz beborstet.

Thoraxrücken länger als breit. Schildchen ziemlich breit, halboval. Beborstung: 1 Humerale, 2 Notopleurale, 2 Supraalare, 1 (?) Präsuturale, Dorsocentrale ? (der Mittelrücken ist beschädigt), 4 Scutellare, 2 Sternopleurale nebeneinander.

Hinterleib beim ♂ etwa so lang wie der Thorax und ebenso breit, von ovalem Umriss, am zweitem und dritten Segmente am breitesten. Alle Segmente annäherend gleichlang. Hypopygium sehr klein, oval.

Beine mittelstark, die Schenkel etwas dicker als die Schienen. Alle Schienen und Tarsen normal, nicht verbreitert. Schenkel ventral mit einigen Börstchen. Schienen ohne deutliche Präapikalbörstchen.

Flügelcosta an der Basis zweimal unterbrochen, aber ohne vorspringenden Lappen; Costa bis zur Mündung der vierten Längsader reichend. Subcosta einfach, im ersten Drittel der Costa und bedeutend vor der kleinen Querader mündend. Die 2., 3. und 4. Längsader annähernd parallel

und fast gerade. Vierte Längsader nicht schwächer als die übrigen. Die Queradern deutlich etwas genähert, nicht schief gestellt. Zweite Basal- und Analzelle klein. Analader fehlt. Axillarlappen deutlich entwickelt.

Type: *Siphonomyiella rufula* n. sp.

Heimat: Süd-Amerika.

Diese neue Gattung gehört zur Untergruppe *Madizina* der *Milichiinen* und steht unzweifelhaft der Gattung *Aldrichiomyza* Hend. (Entomol. Mitteilungen, 1914; = *Aldrichiella* Hend. Wien. Ent. Zeit. XXX, 1911, nec Waugh 1903) aus Nord-Amerika am nächsten. Mit dieser Gattung teilt sie die fast viereckige Stirn, den langen, geknickten Rüssel, die verlängerten, ± linearen, beborsteten Maxillarpalpen, die deutlich zweigliedrige, pubescente Arista, die unbehaarte Costa und die nicht verbreiteten Schienen.

Siphonomyiella weicht aber anderseits scharf von *Aldrichiomyza* ab, besonders durch in ganz andererweise gebauten Kopf, die nicht vorspringende Stirn, die grossen Augen, die schmalen Backen, das querovale dritte Fühlerglied, die Stellung der Queradern und durch die bis zur der vierten Längsader reichende Costa.

Von *Phyllomyza* Fall., *Cacoxenus* Loew, *Pseudomyza* Strobl, *Stomosis* Mel. und *Neophyllomyza* Mel. weicht *Siphonomyiella* durch die zweigliedrige Arista, die verlängerten und deutlich beborsteten, schmalen Palpen, andere Stirnbeborstung u. s. w. ab.

Siphonomyiella rufula n. sp. Kopfprofil Fig. 3, Flügel Fig. 4.

♂. Kopf glänzend rotgelb. Fühler rotgelb, das dritte Glied oben schwach dunkler gerandet. Arista bräunlich. Ein rundlicher Fleck um die Ozellen braun. Maxillarpalpen matt rotgelb. Rüssel glänzend rotgelb; an dessen Kniee ein schwarzer Makel.

Thoraxrücken und Scutellum rotbraun, die Thoraxseiten schwarzbraun glänzend.

Hinterleib glänzend schwarzbraun, anliegend kurz schwarz haarig; das erste Segment beinahe ganz gelbrot, das zweite

und dritte Segment jederseits an der Basis mit einem lineären, gelbroten Fleck; auch das letzte Segment rotbräunlich.

Beine einfarbig rotgelb.

Flügel schwach gelblich tingiert. Costa etwas dunkler, bräunlich. Schwinger rotgelb, mit dunklerem Knopfe.

Körperlänge circa 1.5 mm.
Flügellänge circa 1.4 mm.

Brasilien: Rio de Janeiro, i. J. 1840, 1 ♂-Ex. (F. Sahlberg).

Type N:o 4507 in Mus. Zool. Helsingfors.

Subfam. *Chloropinae*.

Steleocerus Beck. (1910).

Steleocerus neotropicus Beck var. **flavifrons** n. var.

Ein Exemplar aus Rio Janeiro, i. J. 1840 (F. Sahlberg).

Dieses stimmt mit der Beschreibung Becker's von *St. neotropicus* gut überein, weicht aber in folgenden zwei Punkten ab:

Die Stirn ist mattgelb mit grossem, glänzend rotgelben Scheiteldreieck, welches nur am Scheitel, hinter den Ocellen schwarz gefärbt ist, wie die schwarze Hinterkopffläche.

Die Beine sind ebenfalls heller als bei der Hauptform, fast einfarbig rostgelb, mit in der Mitte schwach verdunkelten Tibien und rostbraunen Vordertarsen.

Die Fühler, welche Becker in seiner Beschreibung gar nicht erwähnt, sind beim vorliegenden Exemplar einfarbig rotgelb; die dicke, an der Spitze unten eingeschnittene Arista ist braungelb, an der Basis schwarz.

Körperlänge circa 3.6 mm.
Type N:o 4508 in Mus. Zool. Helsingfors.

Homalura Meig. (1826).

Homalura stenrothi n. sp.

Eine ungewöhnlich grosse, matt braunrote, stark punktierte Art.

Kopf gross und breit; die Grundfarbe lederartig gelbbraun. Stirn reichlich zweimal so breit wie ein Auge, im Profil etwa $^2/_3$ der Augenlänge vortretend, ganz eben; das Scheiteldreieck gross, an der Basis jederseits die Augen und mit der Spitze den scharfen Stirnvorderrand erreichend, lederartig gelblich glänzend, mit brauner Mittelstrieme, bräunlichen, unregelmässigen Seitenflecken und mit starken, undicht gestellten Hohlpunkten besetzt; die Ozellenflecke schwarz. Untergesicht stark zurückweichend; die recht breiten Backen eingebuchtet, gräulich. Hinterkopf jederseits hinter den Augen mit zwei grossen, braunen Makeln, die obere dunkler, fast schwärzlich gefärbt. Die basalen Fühlerglieder rotbraun, das dritte Glied ? (fehlt dem Typus): Maxillarpalpen schwarzbraun.

Thoraxrücken lederartig gelb, mit drei sehr breiten, matt braunroten Striemen, so dass man auch sagen kann, dass der Thoraxrücken braunrot und mit zwei schmalen, gelblichen Striemen in der Mitte und jederseits mit einer gelblichen von den gelben Schultern über die Flügelwurzel bis zum Scutellum verlaufenden Strieme versehen ist. Schildchen schmutzig gelblich mit 2 unscheinbaren Apikalbörstchen. Thoraxrücken und Scutellum stark runzelig punktiert, so dass sie wie fein körnig erscheinen, äusserst kurz hell pubescent. Thoraxseiten schmutzig gelblich, mit schwarzbräunlichen Makeln und einer Strieme am unteren Rande der Mesopleuren.

Hinterleib rotgelblich, die Tergiten in der Mitte etwas dunkler, bräunlich.

Beine gelbbraun, Kniee und Schenkel an der Basis vielleicht etwas lichter, gelblich; Vorderhüften braun. Behaarung der Beine weisslich.

Flügel etwas gräulich, mit gelblichen Adern. Schwinger hell wachsgelb.

Körperlänge circa 6.5 mm.
Flügellänge circa 5 mm.

Nord-Argentina: Misiones, Colonia finlandesa bei Bonpland, 8. Oktober 1906, 1 Ex. (Chr. Stenroth).

Type N:o 4509 in Mus. Zool. Helsingfors.

Chlorops Meig. (1803).

Chlorops cinereo-micans n. sp.

Durch den einfarbig schwarzen Thoraxrücken kommt diese Art unter den bisher bekannten südamerikanischen *Chlorops*-Arten den Arten *fossulata* Loew, *coeruleifrons* Beck., *foliata* (Beck.) und *pubicollis* Beck. am nächsten; unter diesen weicht *pubicollis* Beck. sogleich durch gelbe Palpen ab; *coeruleifrons* Beck. und *foliata* (Beck.) haben braune Palpen und einen schwarzen Kopf mit einem glänzend blauschwarzen Scheiteldreieck. *Chl. fossulata* Loew hat wie die neue Art schwarze Palpen, unterscheidet sich aber leicht durch schwärzlichen Kopf mit grossem, glänzend schwarzem Scheiteldreieck. *Chl. cinereo-micans* scheint ausserdem von allen den genannten Arten durch den deutlich grau bereiften Thoraxrücken abzuweichen.

♂. Kopf matt rotgelb. Stirn schmal, etwas schmäler als ein Auge, matt rotgelb; Scheiteldreieck ziemlich schmal, langgestreckt triangulär, glänzend rotbraun, vorn in eine lange Spitze auslaufend, die Fühlerbasis bei weitem nicht erreichend, mit deutlicher Mittelfurche. Backen schmal, lineär, rotgelb. Untergesicht mit kleinem Mittelkiel, rotgelb. Fühler rotgelb; drittes Glied ziemlich gross, kreisrund, mit braunem Vorderrande und dunkler, kurz behaarter Arista. Augen gross, nackt. Maxillarpalpen schwarz.

Thoraxrücken und Schildchen einfarbig schwarz, ein wenig glänzend, deutlich weissgrau schimmernd, überall kurz, anliegend schwarzgrau behaart, dadurch punktiert erscheinend. Scutellum gewölbt, mit zwei längeren, schwarzen Apikalborsten. Die Thoraxseiten unten schwarzglänzend, die oberen Teile, sowie die Schulterbeulen rotbraun.

Hinterleib schwarz, glänzend.

Beine hell ockergelb, ebenso die Hüften, nur die Schenkel in der Mitte breit braun.

Flügel glashell, mit ziemlich hellen Adern; dritte Längsader deutlich aufwärtsgebogen, von der vierten divergierend; die Entfernung der Queradern von einander ein wenig länger als die hintere Querader. Schwinger weiss.

Körperlänge circa 3 mm.
Flügellänge circa 2.2 mm.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1840, 1 Ex. (F. S a h l b e r g). Type N:o 4510 in Mus. Zool. Helsingfors.

Leptotrigonum Beck. (1912).

Leptotrigonum coeruleifrons n. sp.

Von dieser südamerikanischen Gattung sind bisher zwei Arten, *obscurum* Schin. und *cuneatum* Beck. bekannt gewesen. Diese neue Art aus Brasilien schliesst sich betreffs der Körperfarbe der erstgenannten nahe an, ist aber kleiner, mit viel weniger ausgezogene Stirn und einem ganz anders gefärbten, metallisch blauglänzenden Scheiteldreieck.

♀. Kopf rotgelb; Stirn matt rotgelb, kaum um die Hälfte des horizontalen Augendurchmessers vorstehend, etwa so breit wie ein Auge, mit einem fast bis zu den Fühlern reichenden, beinahe gleichbreiten, sehr schmalen, und langgestreckten, metallisch blauglänzenden Scheiteldreieck, das etwas über die Stirnfläche erhaben und mit einigen groben Punkten und einer Mittelfalte versehen ist. Die unteren Augenränder sowie die Backen sind weisslich schimmernd. Oberer Mundrand rotbraun. Fühler rotgelb; das dritte Glied leicht halbmondförmig geschwungen, etwa dreimal so lang wie breit, rotgelb, in dem Spitzendrittel schwarz; Arista weiss, mit wachsgelber Basis. Augen nackt, ziemlich gross, rundlich. Maxillarpalpen bräunlich.

Thoraxrücken mattschwarz, mit zwei feinen, grauen

Längslinien; von der Flügelbasis bis zu den Schultern jederseits eine weissgrau schimmernde Strieme. Die Mesopleuren rötlich, die Ptero- und Sternopleuren glänzend schwarz. Scutellum mattschwarz, mit zwei Apikalborsten.

Hinterleib langgestreckt, einfarbig pechbraun. Beine, inclusive die Hüften, gelb; die Schenkel mit Ausnahme der äussersten Basis und Spitze braunschwarz; die Hinterschienen in der Mitte mit einem schwachen braunen Ringe; die Vordertarsen fast ganz und gar sowie die Tarsenendglieder der übrigen Beinpaare etwas gebräunt.

Flügel schmal, ziemlich intensiv bräunlich tingiert, mit geraden dunklen Adern; zweite Längsader lang. Schwinger elfenbeinweiss.

Körperlänge circa 3.5 mm.
Flügellänge circa 2.75 mm.
Breite der Flügel circa 1 mm.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1840, 1 Ex. (F. Sahlberg).
Type N:o 4511 in Mus. Zool. Helsingfors.

Hippelates Loew (1863).

Hippelates proboscideus Willist.
Chili: Valparaiso, 15.—28. Dezember 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Hippelates peruanus Beck.
Nord-Argentina: Misiones, Colonia finlandesa bei Bonpland, 18. Juli 1906, 1 Ex. (Chr. Stenroth).
Das Exemplar repränsentiert die von Becker (Chloropidae, Ann. Mus. Nat. Hung. X, 1912) erwähnte Varietät mit bis auf die beiden ersten Segmente und die Hinterleibsspitze ganz schwarzem Hinterleib.

Melanochaeta Bezzi (1906).

Melanochaeta ruficollis n. sp.
Steht *M. sublineata* Beck. aus Paraguay sehr nahe, und

unterscheidet sich von derselben nur durch den fast einfarbig rotgelben Thorax, den oben ganz und gar glänzend schwarzbraunen Hinterleib und die gelben Vorderbeine, an denen nur die Tarsen gegen die Spitze schwach gebräunt sind.

♂. Kopf ganz rotgelb, auch der Hinterkopf. Stirn unbedeutend breiter als ein Auge, mit einem grossen, glänzend gelben Scheiteldreieck. Fühler gelb, das dritte Glied auf der Aussenseite oben gebräunt; Arista schwarz, verdickt, ziemlich stark pubescent. Backen recht schmal. Rüssel und Maxillarpalpen gelb.

Thoraxrücken und Scutellum, wie es scheint, einfarbig glänzend rotgelb, ebenso die Thoraxseiten.

Hinterleib oben dagegen einfarbig glänzend schwarz- oder pechbraun; der Bauch mehr ins Rötliche spielend.

Beine und Hüften einfarbig gelb, nur die Vordertarsen vielleicht gegen die Spitze ein wenig gebräunt.

Flügel schwach gelblich glänzend, mit blassgelben Adern; der zweite und dritte Costa-Abschnitt fast gleich lang. Schwinger blassgelb.

Körperlänge circa 1.7 mm.
Flügellänge circa 1.5 mm.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1840, 1 Ex. (F. S a h l b e r g).
Type N:o 4512 in Mus. Zool. Helsingfors.

Subfam. *S c i o m y z i n a e.*

Thecomyia Perty (1830).

Thecomyia limbata Wied.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. S a h l b e r g).

Subfam. *O r t a l i d i n a e.*

Tribus *Richardiini.*

Setellia Rob.-Desv. (1830).

Setellia pernix Gerst.
Brasilien, 1 Ex. (P i p p i n g s k i ö l d).

Hemixantha Loew (1873).

Hemixantha longipes Hend.

Brasilien: Petropolis, März 1840, 1 ♀-Ex. (F. Sahlberg).

Bisher war von dieser Art nur ein, ebenfalls weibliches Exemplar aus Brasilien bekannt. Dieses zweite Exemplar weicht in einigen Punkten betreffs der Flügelzeichnung und in der Körpergrösse von dem zuerst bekannten ab, zeigt sich im Übrigen aber unzweifelhaft als zu dieser sehr charakteristischen Art gehörend.

Das Exemplar ist nämlich bloss circa 7.5 mm lang; die Flügellänge circa 7.5 mm, die Breite der Flügel circa 2.5 mm. Die braunen Querbinden über den Flügeln sind etwas schmäler, besonders ist die dritte Querbinde, welche über die beiden Queradern läuft, vorn bei dem Vorderende der kleinen Querader deutlich abgebrochen und erreicht den Flügelvorderrand nicht. Der Abstand der beiden Queradern von einandern ist deutlich gleich der Länge der hinteren Querader.

Melanoloma Loew (1873).

Melanoloma varians Schiner.

Brasilien: Petropolis, März 1840, 1 ♀-Ex. (F. Sahlberg).

Odontomera Macq. (1843).

Odontomera ferruginea Macq.

Brasilien: Petropolis, März 1840, 1 ♀-Ex. (F. Sahlberg).

Tribus *Ulidiini.*

Euxesta Loew (1867).

Euxesta eluta Loew.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Euxesta annonae Fabr.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Euxesta spoliata Loew.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Acrosticta Loew (1867).

Acrosticta scrobiculata Loew.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, mehr. Exx. (F. Sahlberg).

Nord-Argentina: Misiones, Colonia finlandesa bei Bonpland, 18. Juli 1906, 1 Ex. (Chr. Stenroth).

Tribus *Pterocallini.*

Pterocalla Rond. (1848).

Pterocalla obscura Wied.

Brasilien: Santa Rita in der Provinz Rio Janeiro, August 1850, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Tribus *Ortalidini.*

Pterotaenia Rond. (1848).

Pterotaenia fasciata Wied.

Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Tribus *Platystomini.*

Stenopterina Macq. (1835).

Stenopterina brevipes Fabr.

Brasilien: Rio Janeiro, im J. 1839, 1 Ex., Petropolis, Januar 1840, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Tribus *Pyrgotini*.

Leptopyrgota Hend. (1913).

Leptopyrgota sahlbergiana n. sp.

♀. Kopf, Thorax und Beine einfarbig rotgelb, Hinterleib apikalwärts sowie der Ovipositor verdunkelt, glänzend braunrot.

Stirn ziemlich horizontal, in Profile recht stark bis zur Fühlerbasis kegelförmig vorragend, das völlig gerade Untergesicht wieder deutlich zurückweichend.

Die Scheitelkante deutlich etwas emporragend; Hinterkopf oben rückwärts abfallend, jederseits hinter den Augen stark, blasenförmig gepolstert. Augen ziemlich gross, langgestreckt oval. Clypeus wie beim Typus, *L. amplipennis* Hend. Fühler so lang wie das Gesicht, vorgestreckt, oberhalb der Kopfmitte inseriert; erstes Glied, oben gemessen, halb so lang wie das zweite; das zweite Glied, ebenfalls oben gemessen, gleich lang wie oder beinahe kürzer als das dritte Glied; drittes Glied, von der Seite gesehen, etwa viermal so lang wie breit, vorn stumpf abgerundet. Arista ziemlich lang, äusserst kurz pubescent, gelblich, an der äussersten Basis bräunlich, hinter der Mitte inseriert. In der Stirnmitte ganz hinter der Scheitelkante ein Paar vorwärts gerichteter Börstchen (Ocellare?), jederseits eine nach innen geneigte Vertikale. — Kopf hell rotgelb; Stirn etwas glänzend, vorn an der Fühlerwürzel etwas bräunlich. Fühler rotgelb, das erste Glied oben und an der Spitze braun, das dritte Glied apikalwärts ein wenig gebräunt. Unter dem Auge auf den Backen ein glänzend schwarzbrauner Fleck. Maxillarpalpen gelb, an der Spitze bräunlich.

Thorax und Schildchen einfarbig rotgelb; schwach glänzend, o h n e d u n k l e Z e i c h n u n g e n. Rückenmitte nackt, jederseits davon einige unregelmässige, bräunliche Börstchenreihen, vor dem Schildchen ein Paar winziger Dorsocentralborsten. Meso-, Ptero- und Sternopleuren mit einigen bräunlichen Borstenhaaren (darunter eine längere

Pteropleurale und eine lange, feine Sternopleurale). Scutellum klein, breit, fein behaart, mit etwa vier längeren, bräunlichen Apikalbörstchen.

Hinterleib gestielt, rotgelb, bräunlich behaart, apikalwärts bräunlich. Ovipositor glänzend pechbraun, nur wenig kürzer als der Hinterleib, an der Spitze mit zwei divergierenden (ob immer?), griffelartigen, gelblichen Anhängen.

Beine einfarbig rotgelb, sehr lang und dünn, besonders die hinteren, borstenlos. Die Mittel- und Hinterschenkel vor der Spitze schwach keulenartig verdickt; die Hinterschienen in der proximalen Hälfte dünn, in der distalen Hälfte etwas verdickt. Die Hintertarsen ein wenig stärker als die übrigen.

Flügel gräulich hyalin, die ganze Vorderrandzelle sowie ein grosser, bis über die Discoidalis sich erstreckender Fleck an der Flügelspitze bräunlich. Die beiden Mittelqueradern sowie die Analquerader unbedeutend braun umsäumt. Flügel übrigens wie bei *L. amplipennis* gebaut, mit rudimentärer Alula, stark wellenförmig geschwungener zweiter Längsader, und dadurch mit gegen die Spitze stark divergierenden Radial- und Cubitaladern. Die Querader der Analzelle ist noch stärker als bei *L. amplipennis* S-förmig gebogen und hinten stärker basalwärts gerichtet, so dass der untere Zipfel der Analzelle fast rechtwinklig wird. — Schwinger gelbrot.

Körperlänge (incl. Ovipositor) circa 12 mm.
Flügellänge circa 12 mm.
Breite der Flügel cirka 3.75 mm.

Diese neue Art schliesst sich der einzigen früher bekannten Art dieser interessanten Gattung, *L. amplipennis* Hend. (Archiv f. Naturgesch. 1913, ein ♀-Exemplar aus Bolivien, Brit. Mus. London) an, weicht aber in mehreren Punkten von ihr ab, so durch den einfarbig rotgelben Thorax, den Fühlerbau, die Flügelzeichnung u. s. w.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).
Type N:o 4513 in Mus. Zool. Helsingfors.

Subfam. *Conopinae.*

Physocephala Schiner (1861).

Physocephala tricolor Bigot.
Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Subfam. *Tephritinae.*

Blepharoneura Loew (1873).

Blepharoneura poecilosoma Schiner.
Brasilien: Petropolis, Februar 1851, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Anastrepha Schiner (1868).

Anastrepha bivittata Macq.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Anastrepha schineri Hendel (?).
Brasilien: Boa Sorta, November 1850, 1 Ex. (F. Sahlberg).
Die Hendel'sche analytische Übersicht der *Anastrepha*-Arten (Wiener Ent. Zeitg., XXXIII, 1914) führt am nächsten zu *A. schineri* Hend.; dieses Exemplar aus Brasilien weicht durch das vollständige Fehlen der schiefen Flügelquerbinde durch den letzten Abschnitt der Diskoidalis ab.

Xanthaciura Hendel (1914).

Xanthaciura chrysura Thoms.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Rhachiptera Bigot (1859).

Rhachiptera limbata Bigot.
Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Eutreta Loew (1873).

Eutreta sparsa Wied.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Camaromyia Hend. (1914).

Camaromyia bullans Wied.
Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Ensina Rob.-Desv. (1830).

Ensina chilensis Macq.
Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Tephritis Latr. (1804).

Tephritis sp.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Euaresta Loew (1873).

Euaresta sp.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).
E. timida Loew am nächsten stehend.

Euaresta sp.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. Sahlberg).
An *E. angustipennis* v. d. Wulp am meisten erinnernd.

Trupanea Schrank (1796).

Trupanea bonariensis Brethes (Anales del Musei Nac. de Buenos Aires, Ser. 3, Bd. IX, S. 369, 1908).

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Subfam. *Micropezinae.*

Taeniaptera Macq. (1835).

Taeniaptera diversa Schiner.

Brasilien: Santa Rita, August 1850, 1 ♂-Ex. (F. Sahlberg).

Taeniaptera diadema Wied.

Brasilien: Boa Sorta, Oktober 1850, 1 Ex. (F. Sahlberg).

Taeniaptera guttipennis Wied.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex.; Petropolis, März und Mai 1851, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Cardiacephala Macq. (1843).

Cardiacephala myrmex Schiner.

Brasilien: Petropolis, Januar 1851, 1 ♂-Ex. (F. Sahlberg).

Calobata Meig. (1803).

Calobata unifasciata Fabr.

Brasilien: Rio Janeiro, Januar 1851, 1 Ex.; Petropolis, Februar 1851, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Calobata tarsata Wied. (?).

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex.; Petropolis, Februar 1851, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Calobata (Grallomyia) angulata Loew.

Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 ♂-Ex. (F. Sahlberg).

Subfam. *Heteroneurinae*.

Sobarocephala Czerny (1903).

Sobarocephala finniläi n. sp. [1]). Flügel Fig. 5.

♀. Rostgelb, deutlich glänzend, mit schwarzen Zeichnungen. Die Beborstung und Behaarung des Körpers überall ziemlich licht, gelbbraun.

Kopf einfarbig blass rostgelb, nur der Ocellen-fleck schwarz. Stirn unbedeutend glänzend, deutlich schmäler als bei *S. rübsaameni* Czerny, kaum ein Drittel der Kopfbreite einnehmend. Fühler rostgelb, die lang gefiederte Arista braunschwarz. Maxillarpalpen und Rüssel rostgelb. Kopfbeborstung genau wie bei *S. rübsaameni;* Kreuzborsten der Stirn fehlen; das vorderste Frontorbitalborstenpaar konvergierend, die beiden oberen nach oben gerichtet; das innere Vertikalborstenpaar lang, annähernd parallel; Ocellare schwach ausgebildet, weissgelb; Postvertikale etwas stärker.

Thorax rostgelb, deutlich glänzend; Thoraxrücken mit zwei breiten, schwarzglänzenden Striemen, die auf der äusseren Seite neben der Thorachalquernaht dreieckig eingeschnitten sind, sodass man auch sagen könnte, dass der Thoraxrücken mit vier, paarweise verbundenen schwarzen Flecken gezeichnet ist. Scutellum und Hinterrücken glänzend schwarz. Throraxbeborstung wie bei *S. rübsaameni,* hinzugefügt sei nur, dass ein Paar Praeskutellarborsten und eine lange Sternopleurale deutlich vorhanden sind.

Hinterleib am ersten und zweiten und Apikalteile des dritten Segments glänzend rostgelb; die letzteren Segmente

---

[1]) Zum Andenken an meinen Freund, den Ornithologen, a. o. Amanuensis am Zool. Museum Carl Johan Finnilä, der in Vichtis (Südwest-Finland) von finnischen Bolschewiken am 1. Februar 1918 ermordet wurde.

sowie der Basalteil des dritten Segments glänzend schwarz. Genitallamellen gelblich.

Beine einfarbig rostgelb.

Flügel ähnlich wie bei *S. rübsaameni* Czerny gefärbt, jedoch mit viel mehr ausgebreiteten braunen Zeichnungen. Flügel gräulich, Vorderrandzelle, Randzelle, Analzelle und die Basis der vorderen Basalzelle gelblich; am Vorderrande ein grosser, schwarzbrauner Fleck, der hinter der Mündung der ersten Längsader anfängt und sich querbindenartig abwärts über die kleine Querader bis in die halbe Diskoidalzelle hinein erstreckt. Die Flügelspitze mit einem zweiten grossen, zusammenhängenden, über die Apikalteile der zweiten, dritten und vierten Längsadern ausgebreiteten, schwarzbraunen Fleck, auf der unteren Seite rektangulär eingeschnitten. Um die hintere Querader ein kleinerer, brauner Fleck. Die Flügelqueradern einandern stärker als bei *S. rübsaameni* genähert; letzter Abschnitt der vierten Längsader beinahe dreimal so lang wie der vorletzte; die hintere Querader nur wenig kürzer als der letzte Abschnitt der Medialis. — Schwinger gelb. Schüppchen gelb, Wimpern weissgelb.

Körperlänge circa 5 mm.
Flügellänge circa 4.5 mm.
Breite der Flügel circa 2 mm.

Diese neue Art stimmt in allen wesentlichen Merkmalen mit der Gattung *Sobarocephala* Czerny (Wien. Ent. Zeitg. XXII, 1903) überein und schliesst sich sogar der einzigen bisher bekannten Art, *S. rübsaameni* Czerny aus Peru ziemlich nahe an. *S. finniläi* unterscheidet sich jedoch sogleich von dieser durch die merklich schmälere Stirn, den gestriemten Thorax, das schwarze Scutellum, die Flügelzeichnung und -Aderung u. s. w.

Brasilien: Petropolis, Februar 1851, 1 Ex. (F. S a h l b e r g).

Type N:o 4514 in Mus. Zool. Helsingfors.

Subfam. *M u s c i n a e.*

Stomoxys Geoffr. (1764).

Stomoxys calcitrans L.
Nord-Argentina: Misiones, Colonia finlandesa bei Bonpland, 28. Juli—22. August 1906, mehr. Exx. (C h r. S t e n r o t h).
Stomoxys nebulosa Fabr., aus Süd-Amerika beschrieben, scheint mit dieser kosmopolitischen Stechfliegenart synonym sein.

Pyrellia Rob.-Desv. (1830).

Pyrellia violacea Fabr.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 1 Ex. (F. S a h l b e r g).

Musca L. (1758).

Musca domestica L.
Nord-Argentina: Misiones, Colonia finlandesa bei Bonpland, 21. August—8. Oktober 1906, einige Exx. (C h r. S t e n r o t h).

Subfam. *C a l l i p h o r i n a e.*

Lucilia Rob.-Desv. (1830).

Lucilia ruficornis Macq.
Brasilien: Rio Janeiro, i. J. 1839, 2 Exx. (F. S a h l b e r g).

Chrysomyia Rob.-Desv. (1830).

Chrysomyia macellaria Fabr.
Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840, 1 Ex. (F. S a h l b e r g).

Calliphora Rob.-Desv. (1830).

Calliphora chilensis Macq.

Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840. 2 Exx. (F. Sahlberg).

Subfam. *Phasiinae.*

Homogenia v. d. Wulp (1892).

Homogenia rufipes v. d. Wulp.

Brasilien, 1 Ex. (Pippingskiöld).

Subfam. *Tachininae.*

Dejeania Rob.-Desv. (1830).

Dejeania armata Wied.

Brasilien, 1 Ex. (Coll. Henning).

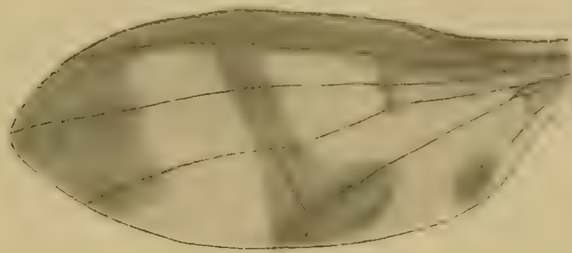
Echinomyia Dum. (1801).

Echinomyia robusta Wied.

Chili: Valparaiso, 18.—28. Februar 1840, 2 Exx. (F. Sahlberg).

Erklärung der Abbildungen:

Fig. 1. *Lauxania (Sapromyza) leptoptera* n. sp., Flügel.
» 2. *Ritaemyia approximatonervis* n. gen. n. sp., Flügel.
» 3. *Siphonomyiella rufula* n. gen. n. sp., Kopfprofil.
» 4. » » , Flügel.
» 5. *Sobarocephala finniläi* n. sp., Flügel.



1

2

4

3

5

ÖFVERSIGT

AF

FINSKA VETENSKAPS-SOCIETETENS

FÖRHANDLINGAR

LX.

1917—1918.

A. MATEMATIK OCH NATURVETENSKAPER.



HELSINGFORS 1919.

Pris 9 mark.


5 WHSE 04375